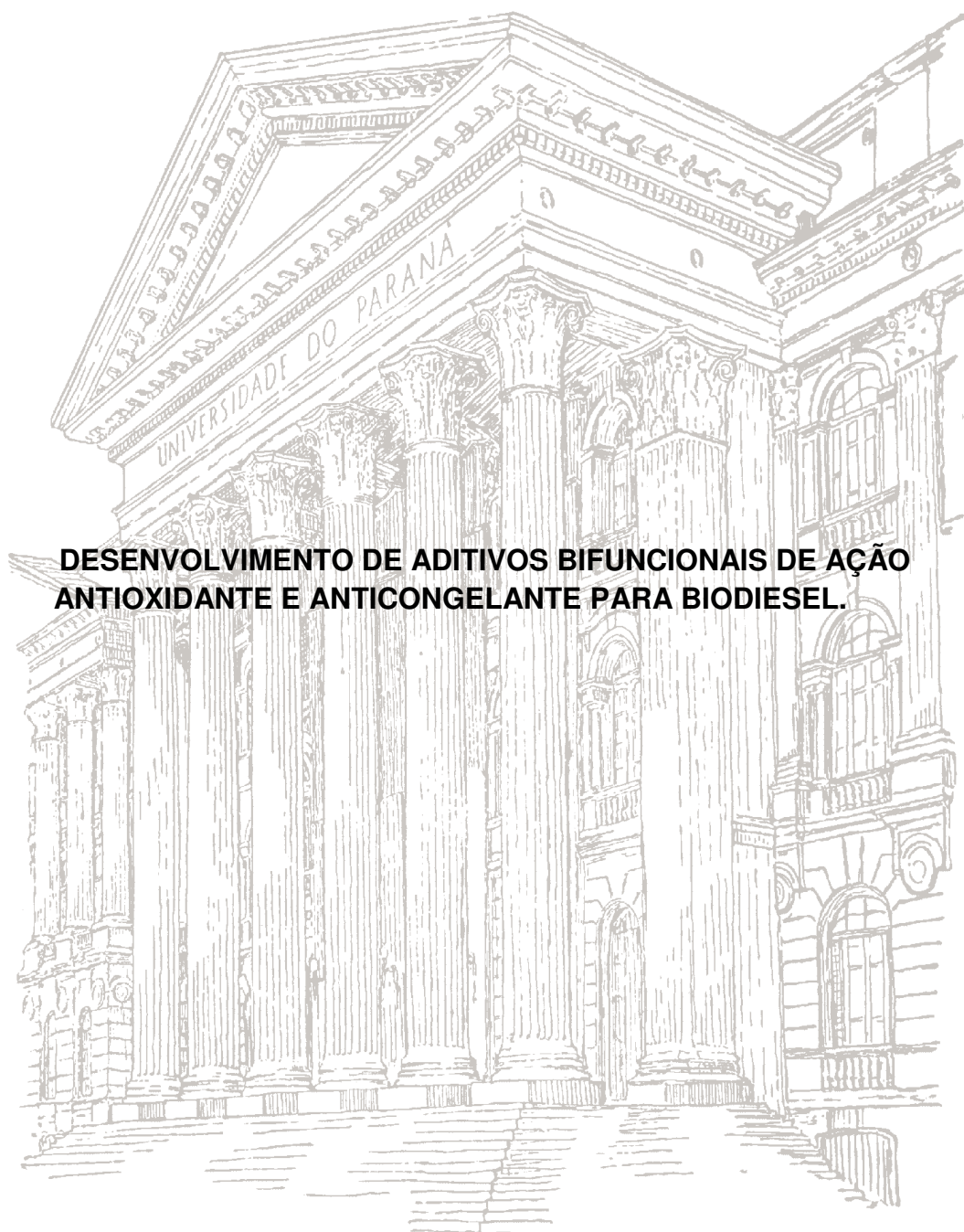


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE SILVA MUNIZ-WYPYCH



**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS BIFUNCIONAIS DE AÇÃO
ANTIOXIDANTE E ANTICONGELANTE PARA BIODIESEL.**

**Curitiba
2016**

ALINE SILVA MUNIZ-WYPYCH

DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS BIFUNCIONAIS DE AÇÃO
ANTIOXIDANTE E ANTICONGELANTE PARA BIODIESEL

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutora pelo Programa de
Pós-Graduação em Química – Área de Química
Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora:

Prof^a Dr^a Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

Coorientadores:

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

M.Sc. Angelo Roberto dos Santos Oliveira

Prof. Dr. Martin Mittelbach

Curitiba

2016

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica – LEQUIPE - do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em parceria com o grupo de pesquisa Renewable Resources - NAWARO - do Instituto de Química da Universidade de Graz – Áustria.

M966d

Muniz-Wypych, Aline Silva

Desenvolvimento de aditivos bifuncionais de ação antioxidante e anticongelante para biodiesel/ Aline Silva Muniz-Wypych. – Curitiba, 2016.

130f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientadora: Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira -- Coorientadores: Luiz Pereira Ramos; Angelo Roberto dos Santos Oliveira; Martin Mittelbach.

1. Biocombustíveis. 2. Mecânica dos fluidos. 3. Aditivos. 4. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. César-Oliveira, Maria Aparecida Ferreira. III. Ramos, Luiz Pereira. IV. Oliveira, Angelo Roberto dos Santos. V. Mittelbach, Martin. VI. Título.

CDD: 665.37

TERMO DE APROVAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS BIFUNCIONAIS DE AÇÃO
ANTIOXIDANTE E ANTICONGELANTE PARA BIODIESEL**


por

ALINE SILVA MUNIZ-WYPYCH

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira
Orientador
Dep. de Química – UFPR



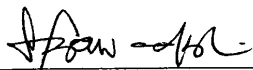
Prof. Dr. Alcindo Aparecido dos Santos
Instituto de Química – USP



Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho
Instituto de Química – UFG



Prof.ª Dr.ª Ana Luísa Lacava Lordello
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 24 de junho de 2016.

Dedicatória

Aos meus pais: Luciene e Lindoarte (†)

Ao meu esposo Paulo Roberto

Ao meu irmão Denis e aos meus sobrinhos queridos

AGRADECIMENTOS

Ao término deste Trabalho, que pra mim foi e é muito importante, me cabe nesse momento expressar minha sincera gratidão a todos que me deram suporte, apoio e atenção.

Agradeço aos meus familiares por terem me ensinado, dentre tantas coisas, que o amor da família é transformador e renovador. Obrigada por terem me apoiado e acreditado em mim. O amor de cada um de vocês me deu forças para continuar. Em meio à dificuldade, em vocês eu busquei forças, vocês são e sempre serão os meus exemplos de amor e de fraternidade. Família Silva & Família Muniz amo cada um de vocês!

Agradeço à minha mãe Luciene, por ter me encorajado a sempre ir em frente, por nunca me deixar desistir, por sempre acreditar em mim, por ter me deixado errar e acertar, por ter me mostrado que o amor vem acima de tudo. Minha mamã, uma mãe corajosa, linda, determinada, companheira, dedicada, carinhosa, esforçada, amiga, confidente e inteligente. Fez de tudo para que eu e o maninho tivéssemos uma infância feliz. Ensinou-me a acreditar sempre em meu coração, seguir com ternura, sempre sorrindo e com um olhar sincero, me guiou sempre nos caminhos de Cristo. Mamã eu te amo demais.

Ao meu pai Lindoarte, por ter me ensinado em 09 anos o que muitos não ensinam em uma vida inteira para os seus filhos. O homem que me ensinou que eu posso tudo, principalmente se eu acreditar de todo o meu coração. O homem que me ensinou a mulher que eu quero ser. Meu pai me ensinou tudo, menos a viver sem ele. Pai eu te amo e sempre vou te amar!

Agradeço ao meu maninho Denis, por sempre acreditar na minha capacidade de aprender e crescer, sempre esteve presente mesmo morando longe, é meu melhor amigo e o meu conselheiro. “Maninha, não é difícil. É apenas diferente.” Agradeço a minha maninha, cunhada e comadre Andréa, pelo carinho, confiança, apoio e pelas palavras de incentivo, e por ter me dado junto com o meu manin dois sobrinhos lindos, e principalmente por tê-los confiado a mim como afilhados, meu pequeno urso João Pedro (Pepo) e minha pequena princesa Mariana (Ana), eu os amo mais que tudo na vida.

Agradeço ao meu marido Paulo Roberto, que sempre me apoiou, me incentivou, segurou na minha mão, me ouviu, me aguentou (porque aguentar uma doutoranda não é fácil). Obrigada pela paciência, palavras de incentivo, força, ajuda em todos os momentos, pelo aconchego, pelas viagens e principalmente por ter vivido junto comigo o sonho de morar na Europa durante o doutorado sanduíche (nunca vou me esquecer). Obrigada por estar lá me apoiando e me incentivando. Amor, eu te amo muito.

Agradeço aos meus avós: Vó Balta, Vô Tino, Vó Quina e Vô Zé. O abraço de vocês sempre foi meu refúgio, o lugar onde eu me sentia segura, de onde eu nunca queria sair. Amo e sempre vou amar vocês.

Agradeço a minha tia Zuis (Maria Muniz) por estar sempre ao lado da minha mãe, por nos apoiar e nos dar boa educação, por ter nos dado os meios para cursarmos boas escolas e cursos de inglês, por ter confiado em nossa capacidade e por ter acreditado em nós. Tia-mãe eu te amo e sou muito grata a todo o seu esforço, carinho e dedicação a mim e ao manin.

Agradeço ao meu sogro Roberto, pelas conversas e histórias compartilhadas, por falar sempre do amor de Jesus e me ensinar que existe uma semente de divindade dentro de cada um de nós, e que devemos regá-la com muito amor e humildade, assim ela crescerá e florescerá para sempre.

Agradeço a minha sogrinha Irma Cristina, minha mãe pela lei e minha mãe de coração, por sempre me dar palavras de incentivo e apoio, por acreditar em mim, me fazer sorrir e sempre estar disposta a me ouvir e me ajudar, por ter essa alegria que contagia e emociona.

Agradeço a minha cunhada Ana Paula, minha irmã pela lei, mas uma irmã que eu escolhi e amo desde o primeiro momento. Amo também meus sobrinhos Gabriela (linda da tia Line) e Vinicius (fofura da titia) com um amor incondicional.

Às minhas queridas amigas de Goiás e daqui de Curitiba que sempre me deram palavras de incentivo, mandaram mensagens no momento da escrita, torceram e oraram por mim: Lenise (Princesa Poppis – obrigada pela atenção e cuidado via whastapp quando eu estava em Graz), Ana Paula (Paulinha), Fernanda (Fefe – obrigada pelos jejuns), Cinthya (Tintina), Jaisa (tampa/panela), Edislei (Lei), Laís (Lala – obrigada pelos conselhos e pelo cuidado), Mayara (Beija flor), Mayara (Pequena May), Juliana (Ju Malu),

Juliana (JuKa), Juliana (Chalus), Carolina (Fumiga), Andressa (Dressa), Simone (Si), Agne (Roani), Priscila (Pri), Luana (Lu). Com certeza foram os momentos que passei conversando com vocês, que minhas energias foram restauradas.

Agradeço aos meus orientadores Profa. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira e M.Sc. Angelo Roberto dos Santos Oliveira, por terem me dado o privilégio de fazer parte da família LEQUIPE, pela disposição em me ajudar desde o início da minha carreira científica. Tudo começou com uma disciplina da graduação (Introdução à Pesquisa – 2007), passou pelo estágio supervisionado (ES), se estendeu para a Iniciação Científica (IC), evoluiu para o Mestrado (M.Sc) e por fim, concluindo com o Doutorado. Ufa!!!!

Dentre tantas coisas eu te agradeço Cida (*Mère*) por ter me guiado e me direcionado esses 09 anos na jornada científica, por ter vivido comigo o sonho de fazer ciência e viver de ciência, por ter apoiado meus projetos, por me ouvir, aconselhar, acreditar na minha capacidade de aprender e liderar, mas principalmente por ter confiado em mim e ter me transmitido tanto conhecimento. Não tenho palavras suficientes para expressar o tamanho da minha gratidão por todos esses anos de convivência, amizade e carinho.

Eu agradeço ao Angelo pelas vezes que me questionou e me fez pensar. Foi para poder responder aos questionamentos dele, que eu pesquisava todos os dias as novidades do meu projeto, e buscava artigos com técnicas diferentes, para conversarmos e discutirmos, nem que fosse só pra falar da técnica que o artigo relatava ou mesmo para dizer o que poderíamos mudar naquele artigo. Muito obrigada por ter ajudado na minha formação, com certeza a sua dedicação ao grupo de pesquisa é fundamental para transformar alunos em profissionais dedicados à ciência, que podem enfrentar de cabeça erguida o mercado de trabalho. “O Angelo sendo o Angelo” é fundamental para o crescimento do LEQUIPE, obrigada por estar lá sempre que precisei.

Agradeço aos amigos que adquiri nesses anos fazendo parte da *família* LEQUIPE: Mayara (Magda), Mayara (Inoue), Douglas, Francielle, Jeniffer, Yasmin, Diandra, Agne, Vitor, Fernando, Thomas, George, Gabriel e Rafael. Dentre os membros do grupo eu agradeço em especial à Maya Magda, May Inoue (#as incríveis) e ao Doug, pois eles tiveram um papel fundamental durante a realização de triplicatas, apoio no desenvolvimento de novas rotas

sintéticas, ajuda nas redações de trabalhos para congressos, artigos, patentes e por terem me dado opiniões e soluções. Não seria possível fechar com a riqueza de detalhes sem a ajuda de vocês. Ao meu grupo, muito obrigada.

Agradeço ao Prof Dr Luiz Pereira Ramos pela coorientação, pela dedicação na leitura dos artigos, atenção na discussão dos resultados e por ter aberto as portas do CEPESQ para a utilização dos equipamentos, assim como a realização de análises e principalmente pela ajuda durante o processo do doutorado sanduíche. Professor, muito obrigada.

Agradeço à Profa. Ana Luísa e à Profa. Cida por terem me acolhido nas práticas de docência, desde a minha formação durante o mestrado e depois no doutorado. Apreendi muito durante este tempo, principalmente como lidar em diferentes situações em aulas teóricas e experimentais. Muito obrigada!

Agradeço a todos que contribuíram para a conclusão deste Trabalho, direta e indiretamente: Programa de Pós Graduação, professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR e do Departamento de Química, laboratório de Síntese Orgânica, Centro de Ressonância Magnética Nuclear.

Agradeço à Débora Kochevka (CEPESQ) e ao Wellington Veriatto (TECPAR), que na segunda etapa do meu trabalho foram fundamentais na realização de algumas análises utilizando o GPC e o Rancimat. Agradeço também à Profa. Dra. Sônia Zawadzki (LABPOL) pela realização das análises de DSC, Eliane Lopes e Fernando Ferraz (DETF) pelas análises de TGA.

Agradeço ao Prof. Dr Claudiney Soares Cordeiro, Profa. Dra. Ana Luísa Lacava Lordello, Profa Sônia Faria Zawadzki, Prof. Dr Nelson Roberto Antoniosi Filho e ao Prof. Dr Alcindo Aparecido dos Santos pelas contribuições como membros componentes da Banca Examinadora do Exame de Qualificação e da Banca Examinadora da Tese de Doutorado.

Agradeço à *família NAWARO* o grupo de pesquisa que me acolheu em Graz - Áustria como parte de sua família, pessoas maravilhosas que eu tive o privilégio de conviver por um ano, pessoas que me ensinaram muita coisa sobre ciência, sobre uma nova cultura e um modo diferente de ver a vida. Eu agradeço em especial ao Prof. Dr. Martin Mittelbach que como líder do grupo e meu coorientador no exterior, foi fundamental para o término desse trabalho com resultados brilhantes. Agradeço aos outros membros do laboratório Dr Sigurd Schober, Dra Claudia Reidlinger, pelo apoio e carinho, assim como aos

que se tornaram meus amigos aos quais sem a ajuda tudo seria mais difícil: Cornelia (Conny), Stephanie (Stepha), Stephanie (Steffi), Phillipp, Barbara (Babsi), Sigrid, Christopher, Christina, Julia (gracinha), Amanda (mineira) e Patrícia (Paty).

Agradeço às instituições de fomento, CNPq, MCT e à FINEP (através dos Convênios FINEP: 01.06.1021.00 - Rede ARMAZBIODI e 01.08.0442.00 - Rede BIODARMAZI, 01.06.1208.00 - Rede COPRODUTOS, CNPq 574689/2008-7) pelo apoio financeiro para a execução deste Trabalho, e à CAPES pela concessão da bolsa.

Nessa caminhada, aprendi muito com cada pessoa que cruzou o meu caminho, e aqui deixo meu eterno agradecimento.

**“Dá instrução ao sábio, e ele se fará mais sábio; ensina o justo e ele
aumentará em entendimento” Provérbios 9:9**

RESUMO

O biodiesel pode ser obtido através de diferentes matérias-primas. Geralmente fatores como economia, geografia e clima, podem determinar quais derivados de óleos vegetais ou animais têm maior interesse e melhor potencial para produção do biodiesel. Dentre as propriedades físico-químicas do biodiesel, vale ressaltar a estabilidade à oxidação e as propriedades de fluxo a frio, que são distintas e dependem da origem do biodiesel. Relativo à composição química, quanto mais compostos saturados no biodiesel, mais propensos ao congelamento, e quanto maior a quantidade de compostos insaturados mais susceptíveis à oxidação. Sendo assim, o uso de aditivos para a melhoria das propriedades do biodiesel tem sido uma solução importante, tanto para o armazenamento quanto para a utilização. Visando solucionar problemas causados pelo fluxo a frio e pela oxidação, foi proposto investigar aditivos inéditos na literatura, que combinassem duas atividades em um único aditivo e que estivessem ligados em uma estrutura polimérica para a obtenção de um aditivo multifuncional. Grupamentos fenólicos são utilizados como antioxidantes em combustíveis, porém são parcialmente incompatíveis com as cadeias do biodiesel. Com o objetivo de melhorar a compatibilidade do aditivo com o biodiesel, várias tentativas de ligar covalentemente compostos fenólicos aos compostos graxos insaturados, foram investigadas e obtidas com sucesso. A nova classe de compostos foi mais solúvel em biodiesel do que os fenóis comerciais, nas mesmas concentrações molares. Utilizando o equipamento Rancimat, o biodiesel de canola - BMC (IP = 4 h) e o biodiesel de soja - BMS (IP = 3 h) apresentaram baixa estabilidade oxidativa na ausência de aditivos, porém a estabilidade aumentou significativamente na presença de $12 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos aditivos que apresentam hidroquinona em suas estruturas, com destaque para o 2MB3 (BMC = 41 h; BMS = 20 h) e 4MB3 (BMC = 42 h; BMS = 28 h) sendo eficientes mesmo em baixas concentrações ($1,5 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) apresentando um período de indução de 10h para os dois tipos de biodiesel utilizados. Os polímeros multifuncionais sintetizados solúveis no biodiesel apresentaram atividade anticongelante e antioxidante. O ponto de fluidez (PP) do biodiesel de soja foi melhorado com a adição de apenas 1000 ppm do aditivo PA18H que reduziu o PP do BMS-B100 de -1°C para -11°C . No que se refere à estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, utilizando apenas 100 ppm do aditivo PA18H, o IP passou de 3,5 h para 6,8 h. Os resultados obtidos nesta Tese, indicam que a combinação das duas propriedades no mesmo aditivo é possível e promissora. O aditivo bifuncional é capaz de reduzir o ponto de fluidez e aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel, uma vez que apenas 500 ppm do aditivo multifuncional PA12A18H reduziu o ponto de fluidez do B100 de soja de -1°C para -9°C e aumentou o IP de 3,5 h para 5,5 h, um aumento de quase 60%. Sabendo que essas duas propriedades são extremamente importantes para utilização, transporte e armazenamento de biodiesel, os aditivos aqui sintetizados podem melhorar ambas as propriedades mesmo quando usados em baixas concentrações.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Biodiesel; Propriedades de fluxo a frio; Ponto de Fluidez; Antioxidantes; Aditivos poliméricos; Aditivos multifuncionais.

ABSTRACT

Biodiesel can be obtained from different raw materials. Generally factors such as economics, geography and climate, can determine which derived from vegetable or animal oils have greater interest and better potential for biodiesel production. Among the physicochemical properties of biodiesel, the oxidation stability and cold flow properties it is noteworthy, which are different and depend on the biodiesel source. Concerning the chemical composition on biodiesel, more saturated compounds are prone to freeze and a higher amount of unsaturated compounds are more susceptible to oxidation. Thus, the use of additives for improving the properties of biodiesel has been an important solution both for storage as for use. In order to solve the problems caused by cold flow and the oxidation it was to investigate novel additives proposed in the literature that combined two activities in a single additive and they were connected in a polymeric structure for obtaining a multifunctional additive. Phenolic groups are used as antioxidants in fuels, but they are partly incompatible with the chains that biodiesel presents. In order to improve the compatibility of the additive with biodiesel, various attempts to covalently link to phenolic unsaturated fatty compounds, have been investigated and successfully obtained. The new class of compounds was more soluble in biodiesel than commercial phenol at the same molar concentrations. Using the Rancimat equipment, canola biodiesel - (BMC IP = 4 h) and soybean biodiesel - BMS (IP = 3h) showed low oxidative stability in the absence of additives, but the stability was significantly increased in the presence of $12 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ of the additives that have hydroquinone in their structures, highlighting the 2MB3 (BMC = 41 h; BMS = 20 h) and 4MB3 (BMC = 42h; BMS = 28 h) and efficient even at low concentrations (1.5 mmol kg^{-1}) showed a situation in which 10 h induction period for the two kinds of biodiesel used. The synthesized multifunctional polymers soluble in biodiesel, presented antifreeze and antioxidant activity. The pour point (PP) of soybean biodiesel was improved with the addition of only 1000 ppm of the PA18H additive which reduced the PP BMS-B100 from -1°C to -11°C . With regard to the oxidative stability of soybean biodiesel using just 100 ppm of additive PA18H, the induction period went from 3.5 h to 6.8 h. The results obtained in this work, indicate that the combination of the two properties at the same additive is possible and promising. The bifunctional additive is able to reduce the pour point and improve the oxidative stability of biodiesel, since only 500 ppm of the multifunctional additive PA12A18H reduced the pour point of soy B100 from -1°C to -9°C and increased the IP 3.5 h to 5.5 h, an increase of almost 60%. Given that these two properties are extremely important to use, transportation and storage of biodiesel, here the synthesized additives can improve both properties even when used in low concentrations.

Keywords: Biofuels; biodiesel; flow properties of the cold; Pour Point; antioxidants; polymeric additives; multifunctional additives.

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS

TABELA 1: PADRÕES UTILIZADOS NO GPC (TRÊS COLUNAS).....	55
TABELA 2: TEMPOS DE RETENÇÃO (TR) DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS BRUTAS	55
TABELA 3: RENDIMENTO MÁSSICO DAS REAÇÕES DE ADIÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS AO ÁCIDO OLEICO	56
TABELA 4: CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RENDIMENTO MÁSSICO DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS AOS DERIVADOS DO ÁCIDO OLEICO.....	61
TABELA 5: PADRÕES UTILIZADOS NO GPC UTILIZANDO (DUAS COLUNAS).....	62
TABELA 6: TEMPOS DE RETENÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS BRUTAS DOS DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA	63
TABELA 7: TEMPOS DE RETENÇÃO (TR) DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS PURIFICADAS.....	66
TABELA 9: INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES (12 mmol kg^{-1}) NA VISCOSIDADE E DENSIDADE DO BIODIESEL DE CANOLA.....	79
TABELA 10: INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES (12 mmol kg^{-1}) NA VISCOSIDADE E DENSIDADE DO BIODIESEL DE SOJA.....	79
TABELA 11: CONDIÇÕES DE REAÇÃO DA SÍNTESE DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PVAI, VIA METODOLOGIA B.	115
QUADRO 1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ADITIVOS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS CARBONOS.	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PRINCIPAIS ÉSTERES ALQUÍLICOS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL ^[14]	26
FIGURA 2: COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS. ^[14]	27
FIGURA 3: REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL (MISTURA DE ÉSTERES GRAXOS DE ALQUILA)	28
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DA AÇÃO DO RESFRIAMENTO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS CRISTAIS EM BIODIESEL SEM ADIÇÃO DE ADITIVOS. ^[41]	31
FIGURA 5: ESTRUTURA DE ALGUNS ADITIVOS ANTICONGELANTES CITADOS NA LITERATURA	32
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DA AÇÃO DE ADITIVO NO PROCESSO DE FORMÇÃO DE CRISTAIS DURANTE O RESFRIAMENTO DO BIODIESEL. ^[54]	34
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE AUTO OXIDAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO (LÍPIDEO PRESENTE NO BIODIESEL) ^[56]	37
FIGURA 8: MECANISMO DE AÇÃO DO ANTIOXIDANTE FENÓLICO ^[76]	39
FIGURA 9: ESTRUTURA DE ALGUNS ADITIVOS ANTIOXIDANTES CITADOS NA LITERATURA	39
FIGURA 10: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO METROHM RANCIMAT	46
FIGURA 11: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO PETROOXY	47
FIGURA 12: CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS PRODUTOS MAH1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-HIDROQUINONA), MAC1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-CATECOL), MAF1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-FENOL), MAR (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-RESORCINOL).....	55

FIGURA 13: MECANISMO SUGERIDO DE FORMAÇÃO DO OCTADECANOATO DE ALQUILA MODIFICADO COM HIDROQUINONA	56
FIGURA 14: MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ESTOLÍDEO . ^[93]	57
FIGURA 15: ESPECTRO DE FTIR DOS PRODUTOS BRUTOS (MARS; MACA; MAH; MAF) - DERIVADOS FENÓLICOS DO ÁCIDO OLEICO	58
FIGURA 16: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES MAH, MACA, MARS E MAF NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA.....	59
FIGURA 17: ESPECTRO DE FTIR DOS PRODUTOS PUROS (1MB3, 2MB3, 3MB3, 4MB3, 5MB3, 6MB3) - DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.....	62
FIGURA 18: CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS DERIVADOS FENÓLICOS BRUTOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.	64
FIGURA 19: CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS PRODUTOS DESTILADOS OBTIDOS NA FRAÇÃO DE 250 °C – 270 °C.....	65
FIGURA 20: ESPECTRO DE ¹³ C NMR E DEPT 135 (50 MHz, CDCl ₃) DOS PRODUTOS PUROS – DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.....	68
FIGURA 21: ESPECTRO DE NMR DEPT 135 (75 MHz, CDCl ₃) DOS PRODUTOS PUROS – DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.....	69
FIGURA 22: CROMATOGRAMAS GASOSOS (GC) DO OLEATO DE METILA (70%) E OLEATO DE ETILA (90%).	70
FIGURA 23: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 1MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS	72
FIGURA 24: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 2MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS	73
FIGURA 25: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 3MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS	75
FIGURA 26: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 4MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO	76

FIGURA 27: CROMATOGRAMA (GC) DO PRODUTO 5MB3 E ESPECTRO DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO	77
FIGURA 28: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 6MB3 E ESPECTRO DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO.....	78
FIGURA 29: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES (TBHQ, CT, HQ) NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA (EMS).....	81
FIGURA 30: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES (TBHQ, CT, HQ) NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA (EMC).	82
FIGURA 31: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADO (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.....	83
FIGURA 32: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADO (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA.....	84
FIGURA 33: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (2MB3, 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.....	85
FIGURA 34: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (2MB3, 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA.....	86
FIGURA 35: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.....	86
FIGURA 36: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA.....	87
FIGURA 37: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADOS (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY	89

FIGURA 38: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (2MB3 e 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY	89
FIGURA 39: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY	90
FIGURA 40: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRES TERC-BUTIL-HIDROQUINONA, CATECOL E HIDROQUINONA (TBHQ, CT, HQ) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY	90
FIGURA 41: ESPECTRO FTIR DO ACRILATO DE OLEÍLA E DO ÁLCOOL OLEICO.....	93
FIGURA 42: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO ACRILATO DE OLEILA.....	94
FIGURA 43: ESPECTRO DE ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) DO ACRILATO DE OLEILA.....	95
FIGURA 44: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS: A18I (ACRILATO DE OLEÍLA), A12 (ACRILATO DE DODECILA), DOS HOMOPOLÍMEROS: PA18I – POLI(ACRILATO DE OLEÍLA), PA12 – POLI(ACRILATO DE DODECILA) E DO COPOLÍMERO PA12A18I – POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE OLEÍLA).....	96
FIGURA 45: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA).....	97
FIGURA 46: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA).....	97
FIGURA 47: ESPECTROS DE FTIR DOS POLÍMEROS PA18I - POLI(ACRILATO DE OLEÍLA), PA18H – POLI(ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA), PA12A18I – POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE OLEÍLA), PA12A18H - POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA.	99

FIGURA 48: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA).....	100
FIGURA 49: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE DODECILA).....	101
FIGURA 50: ESPECTROS DE ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA).....	102
FIGURA 51: TERMOGRAMAS DE DSC PARA OS POLÍMEROS.....	104
FIGURA 52: TERMOGRAMAS DE TGA DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS	105
FIGURA 53: TERMOGRAMAS DE DTG DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS	106
FIGURA 54: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA EMS-B100 NA PRESENÇA DOS ADITIVOS	107
FIGURA 55: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA EMS-B100 ADITIVADO	108
FIGURA 56: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES POLIMÉRICOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA DO EMS-B100.....	109
FIGURA 57: ESPECTRO DE FTIR DO PVAI88, PVALC14S E PVALC18S. .	111
FIGURA 58: ESPECTRO DE ^{13}C NMR QUANTITATIVO (100 MHz, CDCl_3) DO PVAC14S E DO PVAI88	113
FIGURA 59: ESPECTRO DE FTIR DO PVAI88 E PVACOLEI.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- 1MOMC – Octadecanoato de metila-9-catecol - bruto
- 2MOMH – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona - bruto
- 3MOEC – Octadecanoato de etila-9-catecol - bruto
- 4MOEH – Octadecanoato de etila-9-hidroquinona - bruto
- 5MEMMH – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona; derivado de biodiesel de milho- bruto
- 6MEMCH – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona; derivado de biodiesel de canola - bruto
- 1MB3 – Octadecanoato de metila-9-catecol - puro
- 2MB3 – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona - puro
- 3MB3 – Octadecanoato de etila-9-catecol - puro
- 4MB3 – Octadecanoato de etila-9-hidroquinona - puro
- 5MB3 – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona; derivado de biodiesel de milho - puro
- 6MB3 – Octadecanoato de metila-9-hidroquinona; derivado de biodiesel de canola - puro
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AA – Ácido acrílico
- BPO – Peróxido de benzoíla
- BMM- Biodiesel metílico de milho
- BMC – Biodiesel metílico de canola
- BMS - Biodiesel metílico de soja
- CT – Catecol
- CP – Ponto de névoa
- CFPP – Ponto de entupimento de filtro a frio
- CEPESQ/UFPR – Centro de Pesquisa em Química Aplicada da UFPR
- DQUI/UFPR – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná
- DDA – Acrilato de dodecila
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG – Termogravimetria diferencial
- FAME – Ésteres metílicos de ácidos graxos

FTIR – Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

GPC – Cromatografia de permeação em gel

HQ – Hidroquinona

IP – Período de Indução

LEQUIPE–Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica da UFPR

Mn – Massa molar numérica média

Mw – Massa molar ponderal média

NMR – Ressonância magnética nuclear

¹³C NMR – Ressonância magnética nuclear de carbono

¹H NMR – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

PP – Ponto de fluidez

PTSA – Ácido *p*-toluenossulfônico

PA12 – Poli(acrilato de dodecila)

PA12A18I – Poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla)

PA12A18H – Poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla-co-acrilato de estearila) modificado com hidroquinona

PA18I – Poli(acrilato de oleíla)

PA18H – Poli(acrilato de oleíla-co-acrilato de estearila) modificado com hidroquinona

PVACOLEI – Poli(álcool vinílico-co-ácido oleico-co acetato de vinila)

PVAL88 – Poli(álcool vinílico-co-acetato de vinila)

PVC14S – Poli(miristato de vinila-co-acetato de vinila)

PVC18S – Pol(estearato de vinila-co-acetato de vinila)TBHQ – terc-butil-hidroquinona

TGA – Análise Termogravimétrica

Sumário

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 BIODIESEL	25
1.2 COMPORTAMENTO DO BIODIESEL FRENTE AO FLUXO A FRIO	29
1.2.1 Ponto de névoa - Cloud Point (CP)	30
1.2.2 Ponto de entupimento de filtro a frio (Cold Filter Plugging Point – CFPP)	30
1.2.3 Ponto de fluidez (Pour point - PP)	31
1.3 REDUTORES DO PONTO DE FLUIDEZ - POUR POINT DEPRESSANT	32
1.4 MECANISMO DE AÇÃO DOS ADITIVOS	33
1.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	34
1.5.1 Comportamento do biodiesel frente à estabilidade oxidativa	36
1.5.2 Aditivos antioxidantes	38
2 OBJETIVOS	41
2.1. OBJETIVO GERAL	41
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	42
3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	42
3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	43
3.2.3 Cromatografia por permeação em gel (GPC)	43
3.2.4 Cromatografia em fase Gasosa – Espectrometria de Massas (CG-MS)	43
3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	45
3.2.7 Rancimat	45
3.2.8 PetroOxy	46
3.2.9 Viscosidade e densidade.....	47
3.2.10 Determinação do ponto de fluidez e do ponto de névoa (PP e CP)	47
3.3 ANTIOXIDANTES FENÓLICOS.....	48
3.4 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS.....	49
3.4.1 Síntese do monômero acrilato de oleíla	49
3.4.2 Síntese dos homopolímeros.....	50
3.4.3 Síntese do copolímero insaturado.....	50
3.4.4 Síntese de poli(alquil-hidroquinona)	51
3.5 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS POR MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PVAI.....	52
3.5.1 Síntese dos cloretos de ácido	52
3.5.2 Esterificação do PVAI88 – Metodologia A	52
3.5.3 Esterificação do PVAI – Metodologia B	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 ANTIOXIDANTES DERIVADOS DE ÁCIDO OLEICO.....	54
4.2 ANTIOXIDANTES DERIVADOS DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS	60
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR	61
4.2.2 Cromatografia por permeação em gel - GPC	62
4.2.3 Ressonância magnética nuclear – NMR	66
4.2.4 Cromatografia em fase gasosa – espectrometria de massas (CG-MS) ..	70
4.2.5 Viscosidade e densidade.....	78
4.3 DESEMPENHO DOS ADITIVOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA, AVALIADO PELO MÉTODO RANCIMAT	80

4.4 DESEMPENHO DOS ADITIVOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA AVALIADO PELO MÉTODO PETROOXY	88
4.5 SÍNTESE DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS	92
4.5.1 Síntese do monômero acrilato de oleíla	93
4.5.2 Síntese dos compostos poliméricos	95
4.5.3 Síntese dos aditivos poliméricos antioxidantes por modificação química dos polímeros insaturados	98
4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC.....	102
4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.....	105
4.8 PROPRIEDADES DE FLUXO FRIO	106
4.9 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS POLÍMEROS PELO MÉTODO RANCIMAT	108
4.10 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DE PVAI.....	110
4.10.1 Esterificação do PVAI88 - Metodologia A.....	110
4.10.2 Esterificação do PVAI88 - Metodologia B.....	114
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1 INTRODUÇÃO

1.1 BIODIESEL

Novas fontes de geração de energia limpa e sustentável têm sido investigadas nos últimos anos, pois há uma crescente preocupação em reduzir a poluição ambiental, assim como diminuir as emissões de gases causadores do efeito estufa, que contribuem para o aquecimento global. ^[1-4]

A utilização dos derivados de petróleo corrobora para extração do mesmo, o que faz com que ele esteja entre um dos protagonistas de desastres ambientais, que é causado pelas contaminações ligadas a extração e à produção associada. ^[1-4]

Pesquisas em energias renováveis têm sido incentivadas pelo governo brasileiro, o que está diretamente relacionado ao crescimento de pesquisas para que estas fontes sejam utilizadas no Brasil e no mundo. Por isso, diversas matérias-primas que se enquadram no conceito renovável, têm sido investigadas e exploradas. ^[5, 6]

Entende-se por energia limpa e renovável, toda e qualquer energia que provenha de matérias-primas que possam ser restauradas na natureza, dentre elas estão: hidráulica, solar, eólica, geotérmica, maremotriz e os biocombustíveis. ^[1, 7]

De acordo com a Lei nº 11.097, biocombustíveis podem ser obtidos através de biomassa renovável e que podem ser substitutos dos combustíveis derivados de petróleo e gás natural. Essa substituição pode ser parcial ou total na utilização em motores à combustão. ^[8]

Os dois biocombustíveis líquidos mais comuns no Brasil são etanol e biodiesel, o primeiro pode ser extraído da cana-de-açúcar e pode ser utilizado sozinho ou em blendas com a gasolina, o segundo pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e pode ser adicionado ao diesel de petróleo em diferentes proporções. ^[9]

Biodiesel é um biocombustível, que por apresentar propriedades semelhantes ao diesel convencional, se enquadra como um substituto natural e

ideal. Pode ser obtido a partir de fontes renováveis, é biodegradável, livre de enxofre na composição, atóxico além de ser considerado combustível limpo e ambientalmente correto. ^[10-12]

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira se deu no dia 13 de janeiro de 2005 com lei nº 11.097. A partir de então – a ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, assumiu a fiscalização das atividades relativas à comercialização do biodiesel, distribuição, revenda, produção, controle de qualidade da mistura óleo diesel-biodiesel (BX), cuja a blenda inicialmente continha 2% de biodiesel (B2). ^[8]

A lei nº 13.263, que estabelece os percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel consumido no Brasil, foi sancionada no dia 23 de março de 2016. De acordo com a lei o volume de biodiesel a ser acrescentado deverá ser adicionado em 1% anualmente a partir de 2017 (B8 – 8% de biodiesel) e até 2019 deverá obrigatoriamente estar em uso no território nacional a blenda B10 (10% de biodiesel). ^[13]

O biodiesel pode ser obtido através de diferentes matérias-primas e por isso, possui a composição química muito variada, como pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

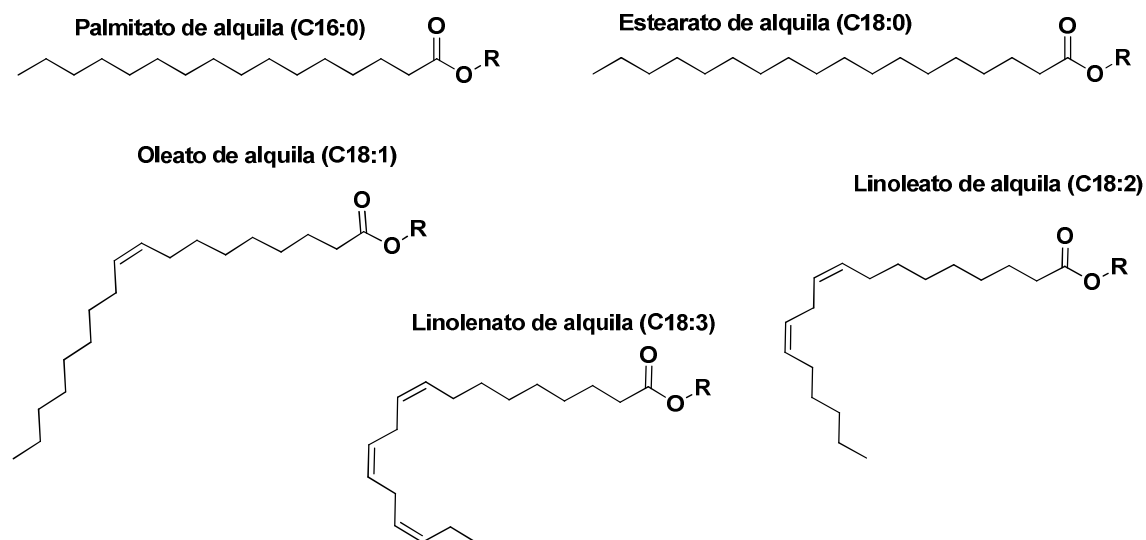


FIGURA 1: PRINCIPAIS ÉSTERES ALQUÍLICOS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL ^[14]

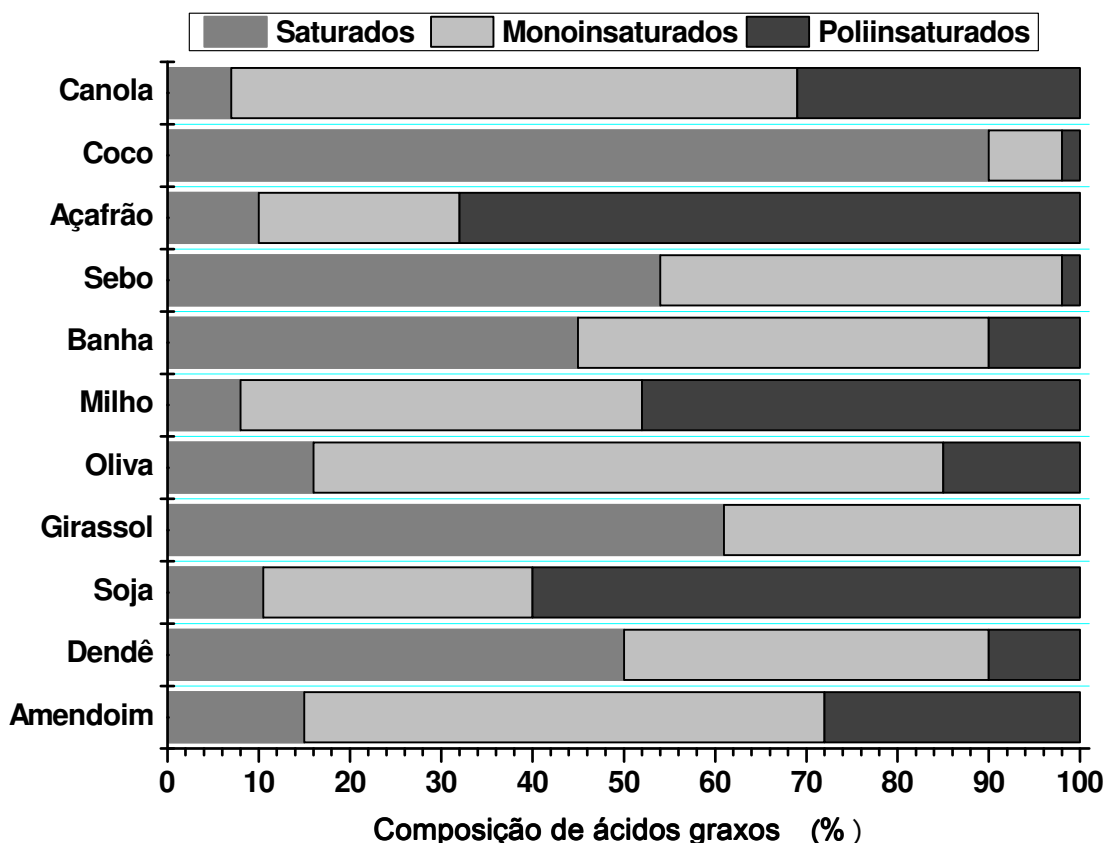


FIGURA 2: COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS.^[14]

Na produção de biodiesel pode-se utilizar óleos vegetais virgens, como o proveniente de milho, canola, açafrão, girassol, pequi, coco, dendê/palma, macaúba, soja, semente de algodão, amendoim, pinhão manso, babaçu, além de óleos residuais de culinária (óleo usado em frituras) e de gordura animal: banha de porco, gordura de frango, óleo de peixe e sebo bovino, que por serem derivados de subprodutos da indústria alimentícia, são relativamente baratos.^[15-19]

Os óleos vegetais não podem ser utilizados em motores a ignição, sem modificação, pois possuem baixa volatilidade e não queimam completamente, causando resíduos no motor, assim como em bicos injetores.^[20, 21] Sendo assim, esses óleos derivados de diferentes matérias-primas devem ser submetidos à reação de transesterificação (Figura 3) para a obtenção de uma mistura de ésteres, que para ser chamada de biodiesel, o qual deve seguir os parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade.

No Brasil a Resolução que regulamenta a qualidade dos biocombustíveis é a Resolução da ANP Nº 45. Nos Estados Unidos consta na American Society for Testing and Materials - ASTM D6751 e, na Europa, no European Committee for Standardization - EN 14214. [22]

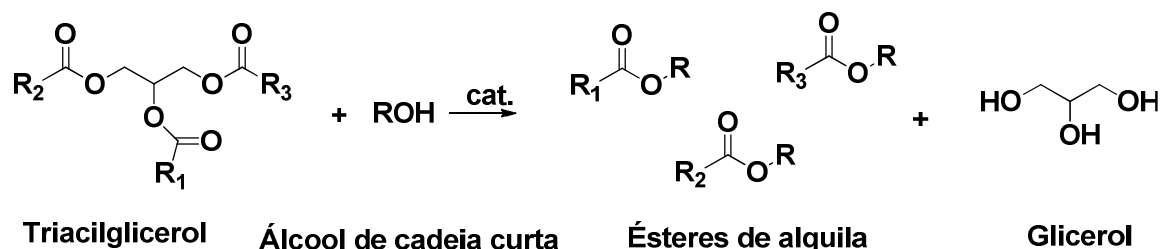


FIGURA 3: REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL (MISTURA DE ÉSTERES GRAXOS DE ALQUILA)

A composição química do biocombustível varia de acordo com a matéria-prima que lhe deu origem, o que está diretamente relacionado às propriedades físico-químicas do biodiesel formado. Alguns óleos vegetais não se enquadram na Resolução da ANP, como por exemplo, o óleo de mamona que possui alta viscosidade, e origina um biodiesel com uma viscosidade cinemática (14,5 cSt) que está fora dos limites permitidos pela Resolução da ANP (2,5 a 5,5 cSt). [23]

A tendência à solidificação do biodiesel em baixas temperaturas assim como a estabilidade oxidativa são propriedades muito importantes na utilização do biodiesel. Quanto maior a quantidade de ácidos graxos saturados na composição do biodiesel, mais susceptível à cristalização em baixas temperaturas, porém quanto maior a porcentagem de ácidos graxos insaturados, maior será a tendência à oxidação. [20, 24]

Matérias-primas que possuem um maior teor de ésteres graxos saturados dão origem a biodiesel com características físicas que diminuem a possibilidade de oxidação e conferem a ele propriedades de fluxo a frio ruins, possibilitando que o mesmo sofra solidificação em baixas temperaturas, problema esse que pode ser solucionado com a utilização de aditivos anticongelantes. [25, 26]

1.2 COMPORTAMENTO DO BIODIESEL FRENTE AO FLUXO A FRIO

O desempenho do biodiesel em baixas temperaturas pode ser afetado ao longo do ano assim como a sua viabilidade comercial. Quedas bruscas na temperatura ambiente ocasionam problemas nos filtros, podendo diminuir o desempenho nas linhas de abastecimento. Em regiões climáticas de temperaturas moderadas, a cristalização dos ésteres graxos saturados, causa o aumento na viscosidade do combustível [27, 28]

Problemas podem ocorrer durante o armazenamento do biodiesel em regiões mais frias, como por exemplo, formação de depósito sólido nos tanques e dutos, o que fraciona o combustível, podendo alterar suas propriedades físico-químicas. [17, 20, 21, 27, 29]

A utilização do biodiesel em regiões com climas frios leva à problemas durante o funcionamento dos motores, pois os cristais formados podem causar o entupimento de filtros e sistemas de injeção, o que dificulta o bombeamento e transporte do óleo além de comprometer o fluxo em tubulações e filtros veiculares. [17, 20, 21, 27, 29]

Para que o combustível seja bombeado do reservatório para os caminhões de transportes e tanques de automóveis, é necessário um gasto de energia e desgaste de bomba muito grande, se o mesmo estiver com uma alta viscosidade causada pelo resfriamento. [30]

A utilização de técnicas que monitoram as propriedades de fluxo a frio em biocombustíveis estão especificadas na ANP Nº 45, onde consta que o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), ponto de fluidez (PP) e o ponto de névoa (CP) devem ser avaliados conforme as estações do ano e as localidades de produção do biodiesel. [17, 20, 21, 31-33]

1.2.1 Ponto de névoa - Cloud Point (CP)

Com o abaixamento da temperatura ocorre a formação dos primeiros cristais no combustível que são invisíveis a olho nu e à medida que a temperatura diminui há formação de uma suspensão turva. [34-36]

A temperatura específica em que os cristais se tornam visíveis é conhecida como ponto de névoa (CP), que pode ser medido de acordo com as normas ASTM D2500; IP 219; ISO 3015; JSA/JIS K2269, ASTM D7683, D5771, D5772; ASTM D5771, D5772, D5773, D7397. Tais normas essas, que utilizam o resfriamento para detecção do ponto de névoa em biodiesel e derivados de petróleo. [34-36]

1.2.2 Ponto de entupimento de filtro a frio (Cold Filter Plugging Point – CFPP)

A composição do biodiesel define o CFPP, pois o mesmo está relacionado ao ponto de fusão dos compostos saturados e insaturados que compõem o biodiesel. O ponto de fusão aumenta com o aumento da cadeia alquílica e diminui com o aumento do número de insaturações para o mesmo número de carbonos, assim como a localização das insaturações na cadeia de ésteres alquílicos. [35, 37, 38]

O ponto de entupimento de filtro a frio (Cold Filter Plugging Point – CFPP) pode ser definido como a temperatura mais baixa em que o combustível (20 mL) passa através de um filtro (45 μ m) pressurizado (0,02 atm) em 60 segundos, ou seja, é a temperatura em que os cristais se aglomeram de tal forma que absorvem o óleo podendo causar o entupimento do filtro. O CFPP é determinado de acordo com as normas ASTM D6371, ASTM D 97; IP 15; ISO 3016; JSA/JIS K 2269, ASTM D5949, D 5950, D 5985, D 6749, D6892. [33, 36, 39]

1.2.3 Ponto de fluidez (Pour point - PP)

Com a diminuição da temperatura ocorre a formação dos primeiros cristais visíveis (CP) e, à medida que a temperatura abaixa ocorre a formação de rede cristalina, conhecida como núcleo de cristais, que aprisiona o óleo e faz com que o combustível seja impedido de fluir livremente, sendo essa temperatura conhecida como ponto de fluidez (PP). O ponto de fluidez (PP) pode ser monitorado de acordo com as normas ASTM D6749, ASTM D 97; IP 15; ISO 3016; JSA/JIS K 2269. [28, 32, 34, 36, 40]

A Figura 4 mostra uma representação pictórica do comportamento do biodiesel sem aditivo durante o resfriamento. À medida que ocorre o abaixamento de temperatura ocorre a formação dos primeiros cristais (CP), que se aglomeram de forma a entupir o filtro (CFPP), assim que a temperatura decai mais, ocorre a formação de uma rede cristalina que aprisiona o óleo e faz com que o mesmo para de fluir livremente (PP). Esse processo pode ocorrer nos tanques de armazenamento, bem como em tanques dos automóveis e reatores.

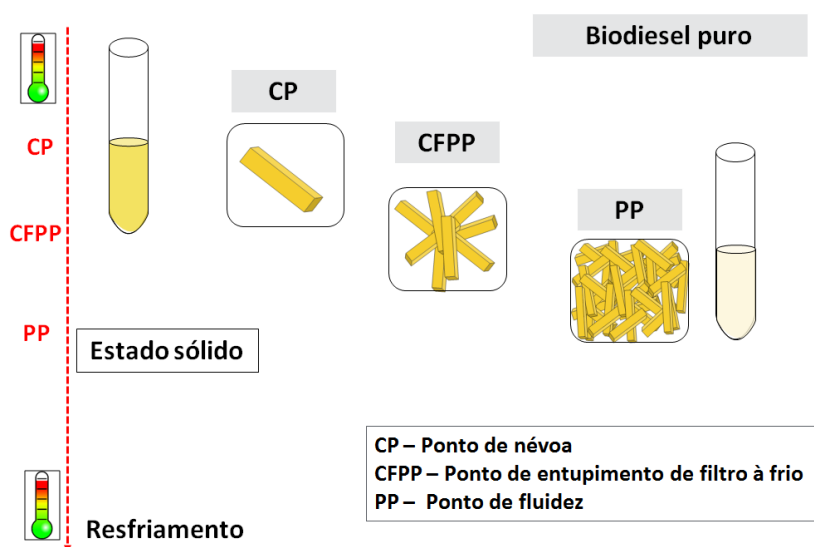


FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DA AÇÃO DO RESFRIAMENTO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS CRISTAIS EM BIODIESEL SEM ADIÇÃO DE ADITIVOS. [41]

1.3 REDUTORES DO PONTO DE FLUIDEZ - POUR POINT DEPRESSANT

Os redutores do ponto de fluidez (Pour Point Depressants - PPD) são conhecidos na literatura por interferirem na cristalização de combustíveis durante o resfriamento, retardando a formação da rede cristalina e com isso permitindo ao combustível fluir em temperaturas mais baixas. [42-49]

Os primeiros aditivos utilizados como PPDs foram desenvolvidos por Rohm e Haas em 1937, que mostraram que polímeros podem ser usados como PPDs e que podem interferir no processo de formação dos cristais em combustíveis. [45, 46]

Os PPD reportados em literatura e atuantes no mercado, controlam a formação de cristais em combustíveis derivados de petróleo, e são polímeros da classe dos poli(metacrilatos de alquila), poli(acrilatos de alquila) e derivados de poli(etileno-acetato de vinila), assim como copolímeros envolvendo unidades de anidrido maleico, maleatos de alquila, estireno, acetato de vinila, dentre outros, como pode ser visto na Figura 5. [45, 46, 48, 50, 51]

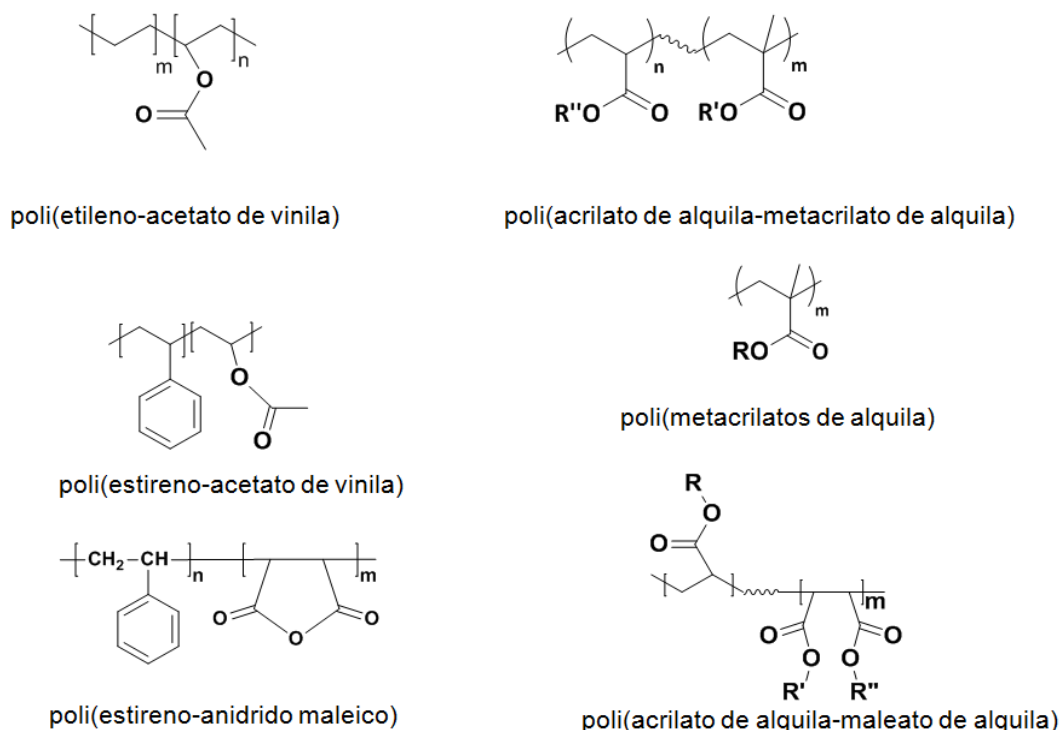


FIGURA 5: ESTRUTURA DE ALGUNS ADITIVOS ANTICONGELANTES CITADOS NA LITERATURA

Na literatura está descrito que para os combustíveis derivados de petróleo, os poli(metacrilatos) são mais eficazes e podem ser usados tanto como PPDs como melhoradores de viscosidade [45, 46, 48, 50, 51]. Os cristais dos aditivos devem co-cristalizar com os cristais do combustível para que a co-cristalização ocorra de forma eficiente. Assim o aditivo deve interferir no crescimento do cristal.

Aditivos redutores do ponto de fluidez devem apresentar longos grupamentos pendentes e com um distanciamento entre os grupamentos alquila, além de ser estável quimicamente. Outras características devem ser observadas no polímero: a sua natureza amorfa ou cristalina, a razão molar entre os comonômeros (no caso de um copolímero) e o valor da massa molar média do polímero. [29, 42, 45, 46, 48, 52, 53]

1.4 MECANISMO DE AÇÃO DOS ADITIVOS

Os polímeros que são utilizados como PPDs devem ser solúveis no combustível, assim como co-cristalizar com os cristais do combustível, interferindo no crescimento do cristal, de forma controlada. [29, 42, 45, 46, 48, 52, 53]

A Figura 6 mostra o comportamento do biodiesel aditivado durante o resfriamento, onde o aditivo interage de maneira a retardar a formação da rede cristalina por perturbar o sistema. A estrutura em zigzag representa as cadeias longas laterais do esqueleto polimérico.

Recentemente diferentes estratégias estão sendo investigadas, com o objetivo de melhorar os danos causados por problemas de fluxo a frio como, por exemplo, blends biodiesel/diesel e adição de aditivos químicos. Esta última tem se mostrado como a estratégia mais barata e mais viável industrialmente [28]

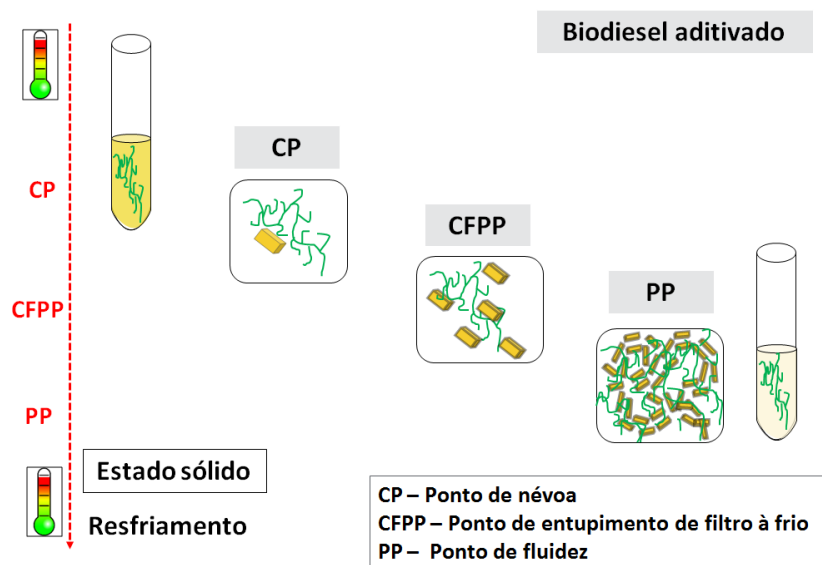


FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DA AÇÃO DE ADITIVO NO PROCESSO DE FORMANÇA DE CRISTAIS DURANTE O RESFRIAMENTO DO BIODIESEL. ^[54]

1.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

A estabilidade oxidativa do biodiesel é definida pela resistência do biocombustível à alterações físico-químicas causadas por condições oxidantes, em interações com o meio ambiente, sendo esta um parâmetro importante no que se refere à qualidade do biodiesel. Quanto maior a estabilidade oxidativa maior a conservação do combustível durante o armazenamento e transporte, o que influencia positivamente a sua comercialização. ^[55-57]

A qualidade do biodiesel pode ser comprometida durante a estocagem, através de vários fatores, dentre eles : (a) oxidação térmica: decomposição pelo excesso de aquecimento; (b) oxidação, auto-oxidação: estabilidade durante o armazenamento em contato com o ar; (c) decomposição hidrocatalítica: hidrólise pela presença de água e umidade; (d) crescimento microbiano: impurezas contendo bactérias ou fungos; (e) fotoxidação: luminosidade; (f) elementos metálicos ^[57-61]

A composição do biodiesel tem influência direta na sua estabilidade oxidativa, uma vez que os processos oxidativos estão relacionados com as posições das insaturações presentes no biodiesel. [62, 63]

Devido à variedade de matérias-primas que dão origem ao biodiesel, e à composição estar diretamente ligada à matéria-prima que o originou, sabe-se que a maioria dos tipos de biodiesel formados, contém grandes quantidades de ésteres de ácido oleico, linoléico e linolênico em suas composições. [63, 64]

Esses compostos são muito propensos à oxidação. Espécies formadas durante a degradação desses compostos, além de comprometerem a qualidade do biodiesel, são corrosivos e podem causar depósitos em tanques veiculares. [56, 65-67]

Quanto maior a quantidade de insaturações presentes na composição do biodiesel, maior a tendência à oxidação levando à formação de compostos de decomposição, tais como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos, hidroperóxidos, álcoois, compostos alifáticos, assim como maior a tendência à polimerização (dímeros e trímeros). [56, 58, 68, 69]

A estabilidade oxidativa é expressa pelo período de indução (IP), que é medido através do tempo necessário para o combustível ou óleo alcançar o ponto final de oxidação, ou seja, quando o grau de oxidação aumenta abruptamente. [56, 58]

A estabilidade à oxidação do biodiesel tem sido uma preocupação tanto dos produtores quanto dos futuros consumidores deste produto, uma vez que processos oxidativos promovem aumentos de viscosidade, pela ocorrência de reações de polimerização envolvendo as ligações duplas que, em estágios mais avançados, podem levar à formação de materiais insolúveis, tais como gomas e sedimentos que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção [70]

Técnicas que monitoram a estabilidade oxidativa em biocombustíveis estão especificadas na Resolução da ANP Nº 45, na qual consta que a estabilidade à oxidação a 110°C, deve ser no mínimo 8h, avaliado em concordância com as normas EN (European Standards) 14112 e 15751. [26, 67]

1.5.1 Comportamento do biodiesel frente à estabilidade oxidativa

O biodiesel, por ser derivado de óleos e gorduras animais e vegetais pode ser classificado como um lipídeo. Os lipídeos apresentam susceptibilidade à reação de oxidação e degradação térmica, principalmente aqueles que possuem em sua composição uma quantidade maior de compostos insaturados e poliinsaturados. Além disso, cadeias longas de compostos poliinsaturados são mais reativas do que cadeias monoinsaturados ^[59, 62, 71]

O mecanismo de oxidação de lipídeos é conhecido desde antes dos anos 1960, sendo a estabilidade oxidativa de ésteres insaturados uma das mais importantes na química de lipídeos. ^[72]

A instabilidade oxidativa aumenta à medida que aumenta o teor de ácidos poliinsaturados na composição química do óleo, uma vez que as insaturações possuem tendência a reações de polimerização formando produtos de maior massa molecular, que provoca aumento na viscosidade do combustível. ^[70, 72]

A Figura 7 mostra uma representação esquemática de auto oxidação lipídica que se dá em três etapas, onde a primeira etapa é a iniciação, na qual ocorre a retirada do hidrogênio alílico na forma de radical da molécula do ácido graxo, formando o radical graxo oxidante (L^{\cdot}), que na presença de oxigênio (O_2) forma o radical peróxido (LOO^{\cdot}) que se propaga. ^[57]

Na etapa de propagação ocorre a reação em cadeia, oxidando as moléculas de lipídeos insaturadas originando os hidroperóxidos lipídicos ($LOOH$), que são os produtos primários da oxidação lipídica. Uma vez que o período de indução (IP) é alcançado, os níveis de hidroperóxidos aumentam o que acelera o processo de oxidação, formando aldeídos e outros compostos de decomposição, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, finalizando na etapa de terminação. ^[56, 59, 73]

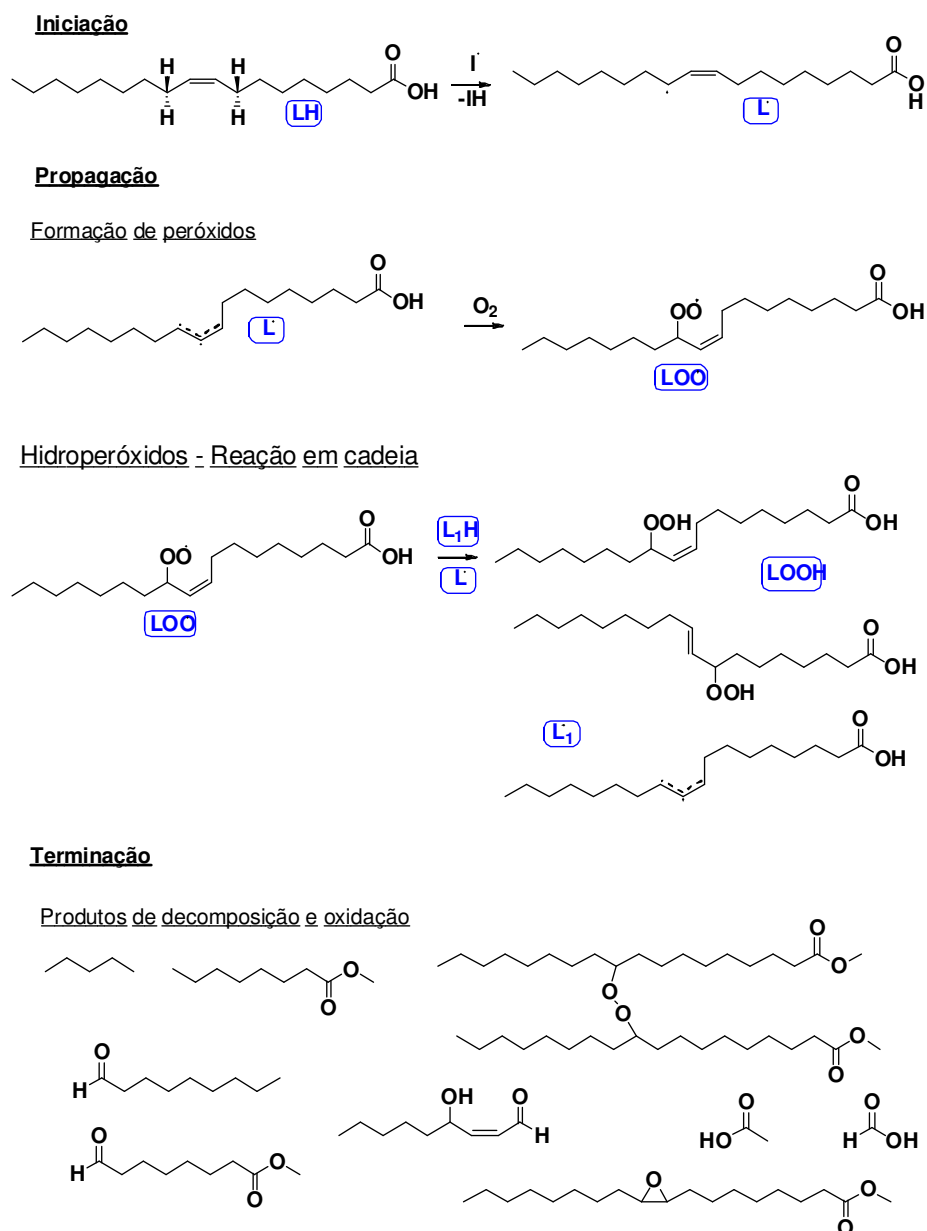


FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE AUTO OXIDAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO (LÍPIDEO PRESENTE NO BIODIESEL) ^[56]

Para garantir a qualidade do biodiesel e que ele esteja dentro das especificações frente à estabilidade termo-oxidativa, o uso de aditivos antioxidantes se faz necessário. O conceito de inibidores de oxidação em combustíveis utilizando aditivos antioxidantes é conhecido desde os anos 1800.

[26, 45, 70]

1.5.2 Aditivos antioxidantes

Aditivos antioxidantes são compostos utilizados para retardar a auto-oxidação e inibir a formação de radicais, por intervirem na etapa de propagação aumentando a estabilidade oxidativa e, por conseqüência, retardarem o período de indução (IP). [74, 75]

Atividades antioxidantes podem ser reconhecidas em diferentes classes de compostos. Dentre eles estão os antioxidantes naturais: cumarina, galato de propila, tocoferóis, ácido ascórbico, ácido cafeíco, resveratrol e flavonóides. [74, 76, 77]

Dentre os aditivos antioxidantes sintéticos pode se destacar: hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), galato de propila (GP), piragalo (PG), porém esses compostos possuem uma baixa solubilidade no biodiesel. [69, 78-80]

A escolha do antioxidante depende de diversos fatores que estão principalmente associados ao tipo de substrato que se deseja proteger. Os antioxidantes mais eficientes são aqueles que interrompem a formação do radical, por apresentarem em sua estrutura grupamentos funcionais que têm a capacidade de doarem radical hidrogênio para a molécula oxidada e serem estabilizados por ressonância. Normalmente são compostos fenólicos aromáticos, que apresentam hidroxilas nas posições orto-para que deslocam elétrons no interior do núcleo benzênico, estabilizando o radical formado, o que aumenta a atividade antioxidante, como exemplificado na Figura 8. [66, 73, 74, 76, 79, 81, 82]

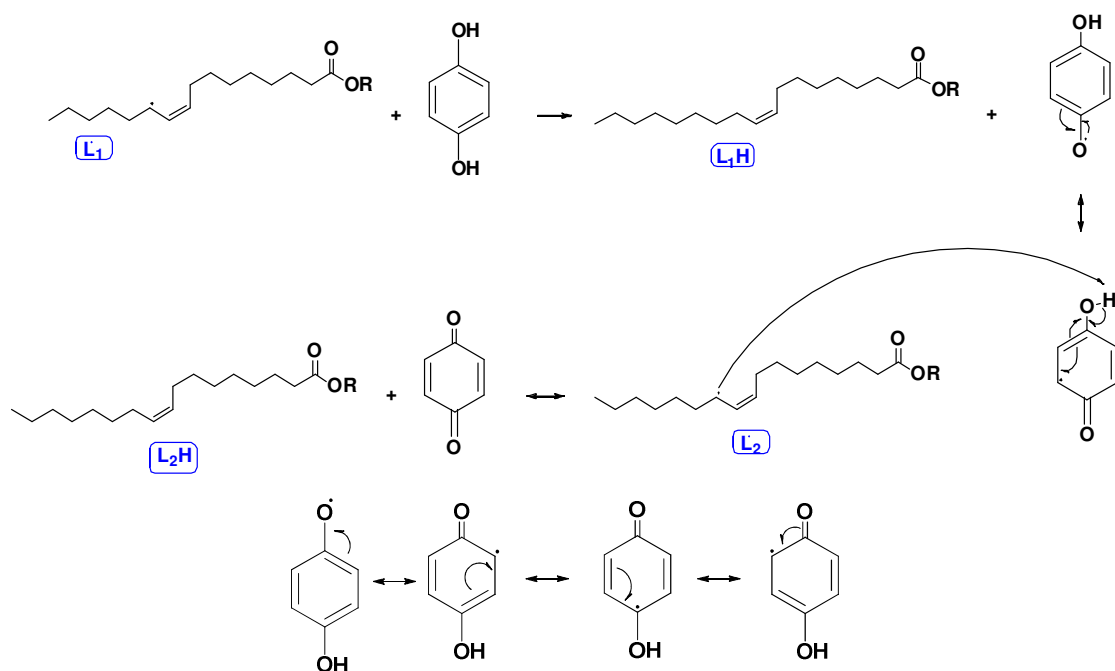


FIGURA 8: MECANISMO DE AÇÃO DO ANTIOXIDANTE FENÓLICO [76]

Os fenóis são os aditivos mais citados na literatura (Figura 9) utilizados para prevenir a oxidação do biodiesel, sendo conhecidos como terminadores de cadeia, por doarem radical hidrogênio ao radical lipídico impedindo a reação em cadeia, por interceptação do radical peróxido, o que impede a formação de hidroperóxidos, assim como a formação de outro radical lipídico. [60, 66, 73, 74]

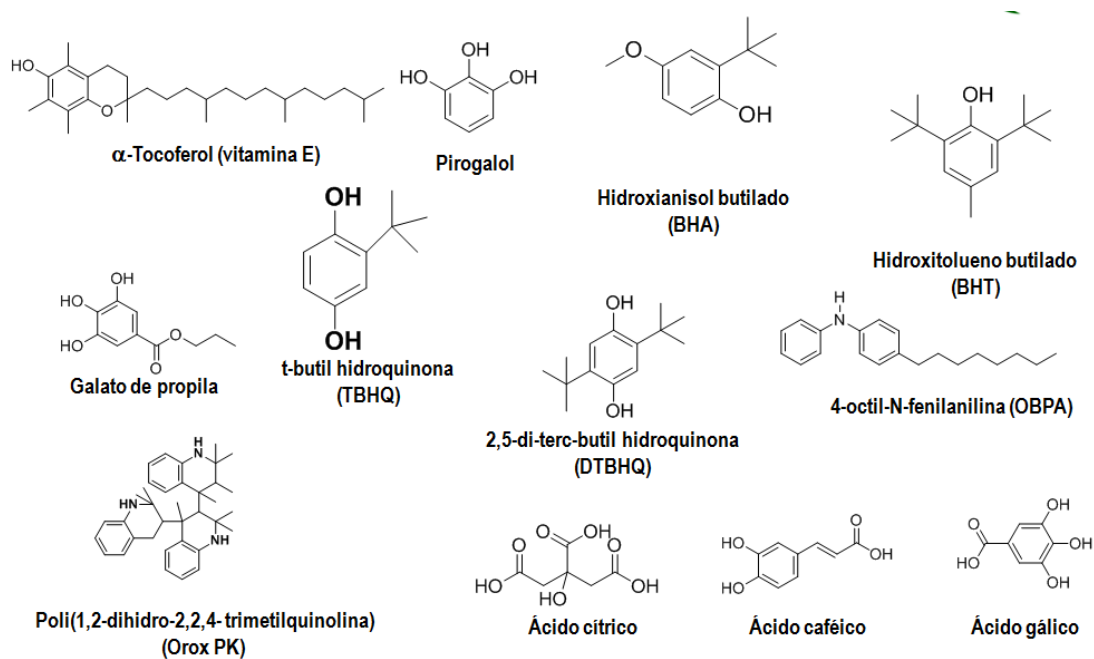


FIGURA 9: ESTRUTURA DE ALGUNS ADITIVOS ANTIOXIDANTES CITADOS NA LITERATURA

Visando melhorar a qualidade do biodiesel durante o armazenamento e a utilização, a busca por aditivos solúveis na matriz do biodiesel foi investigada nesta Tese.

A literatura cita compostos poliméricos como aditivos eficientes para a melhoria das propriedades de fluxo a frio e compostos fenólicos como aditivos antioxidantes para combustíveis.

Com o escopo de melhorar a solubilidade do aditivo fenólico no biodiesel de soja e canola, foram sintetizados aditivos derivados de compostos que compõem a matriz de biodiesel. Para isso, várias tentativas de se ligar covalentemente compostos fenólicos a compostos graxos insaturados foram investigadas.

Na busca pelo aditivo bifuncional de ação anticongelante e antioxidante, a síntese de ésteres poliméricos derivados do poli(álcool vinílico) e do poli(acrilatos de alquila) foram incluídas nessa pesquisa por se tratar de uma classe de aditivos melhoradores de fluxo a frio para combustíveis, que vem se mostrando bastante promissora em nosso Grupo de Pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar novos aditivos para melhorar a estabilidade à oxidação e as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de soja e de canola, utilizando matrizes insaturadas presentes no biocombustível, como os derivados do ácido oleico que serão avaliados na forma livre e imobilizada em uma matriz polimérica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

✓ Sintetizar aditivos antioxidantes, através da inserção de grupamentos fenólicos na matriz hidrocarbônica insaturada, presente em ésteres etílicos e metílicos derivados de ácido oleico, assim como em ésteres metílicos (provenientes da canola e do milho).

✓ Sintetizar um aditivo bifuncional (antioxidante e anticongelante), composto por uma matriz polimérica, contendo unidades repetitivas de um éster alifático que apresente atividade anticongelante e unidades repetitivas contendo grupamentos fenólicos que tenham apresentado melhor desempenho como antioxidante.

✓ Avaliar o desempenho dos aditivos poliméricos sobre a estabilidade oxidativa no biodiesel, assim como sobre o fluxo a frio do biodiesel, através da determinação de seus respectivos efeitos sobre parâmetros como o ponto de névoa e o ponto de fluidez.

✓ Avaliar a relação entre a estrutura química e o desempenho dos aditivos, frente à estabilidade termo-oxidativa assim como sobre o ponto de fluidez (PP) e ponto de névoa (CP) em biodiesel

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os solventes e reagentes utilizados neste Trabalho foram purificados e secos de acordo com as metodologias descritas na literatura^[83].

O biodiesel metílico de canola – BMC, foi doado pela ADM, Hamburg, Alemanha, o biodiesel metílico de soja - BMS foi obtido na Karl-Franzens-Universität (UNIGRAZ); Graz; Austria, ambos sem adição de aditivos e caracterizados de acordo com a norma EN 14214.^[84]

Outros reagentes importantes para a realização desta Tese foram utilizados como adquiridos, tais como o ácido metanossulfônico (99%), oleato de metila (70%), álcool oleílico (85%), adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Florisil foi adquirido através da Fluka (Saint Louis, MO, USA), peróxido de benzoíla, ácido *p*-toluenessulfônico, clorofórmio, tolueno, metanol, etanol, THF foram adquiridos através da Vetec (Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

O poli(álcool vinílico) – PVAI 88 (87-89% hidrolisado) com grau de pureza: 99% e $M_w = 220000 \text{ g.mol}^{-1}$ utilizado neste trabalho foi cedido pela PULVITEC (São Paulo, SP, Brasil).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.

3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Todos os materiais de partida e produtos obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento BIORAD - Excalibur Series FTS 3500GX (Bio-Rad Laboratories) e BOMEM MB-100 (SpectraLab Scientific Inc) lotados no DQUI/UFPR. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de $400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$.

As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido sobre célula de KBr ou de ZnSe; na forma de pastilha formada por prensagem da amostra sólida dispersa em KBr em pó ou na forma de filme sólido sobre célula de KBr.

3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR) e de carbono (^{13}C NMR e DEPT135) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER – AC200 (200 MHz - DQUI/UFPR), BRUKER – AC400 (400 MHz – BIOQUÍMICA/UFPR) e BRUKER – AC300 (300 MHz – IC/UNIGRAZ). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm tendo como referência o tetrametil-silano (TMS). As amostras foram preparadas utilizando os solventes deuterados mais adequados, conforme o caso.

3.2.3 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Todos os produtos obtidos foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) lotado no Instituto de Química da Universidade de Graz (IQ/UNIGRAZ; Áustria), utilizando cromatografia líquida de alta eficiência de série Hewlett-Packard HP1100, equipado com colunas Agilent PLgel 5 μm de tamanho de poro (300 mm x 7,5 mm) 100 e 500 Å, um detector de índice de refração Knauer K2301 com a interface HP 35900. O solvente e o eluente foi THF em vazão de 1 mL / min, 94bar, temperatura da coluna 40 °C, volume de injeção de 5 μL . A análise dos dados foi realizada por HP-Chemstation A.10.02.1757.

3.2.4 Cromatografia em fase Gasosa – Espectrometria de Massas (CG-MS)

Os produtos puros foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), lotado no IQ/UNIGRAZ; Áustria, utilizando um cromatógrafo a gás HP6890 acoplado a um detector de massa quadrupolo HP5973 e uma coluna capilar (HP-5MS, máx. 325 °C, 30 m x 250 μm x 0,25 μm).

As amostras foram injetadas com um amostrador automático HP7683 em volume de 1 μL e temperatura de entrada fixada em 300 $^{\circ}\text{C}$, utilizando gás hélio como gás de arraste (1 mL / min, 50:1 split).

O programa de temperatura do forno foi iniciado a partir de 40 $^{\circ}\text{C}$ com um gradiente de 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$, em seguida, com um gradiente de 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 320 $^{\circ}\text{C}$ e esta temperatura foi mantida durante 10 minutos, até que a terceira gradiente de 15 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$, aquecida do forno até 320 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 minutos.

O espectrômetro de massas (MS) foi operado no modo de varredura dentro de um intervalo de massas de 40-800 u. A linha de transferência GC para a MS foi aquecida a 300 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura do quadrupolo foi fixada em 150 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura da fonte de 230 $^{\circ}\text{C}$.

A ionização foi realizada por impacto de elétrons com aceleração de 70 eV. A análise dos dados foi realizada com o "MSD ChemStation" software E.02.02.1431 Agilent e o banco de dados de espectros de massas Wiley 275.

3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no DQUI/UFPR, utilizando-se o equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia[®].

Para cada análise, cerca de 10 a 20 mg de amostra foram hermeticamente fechadas em um cadinho de alumínio com massa em torno de 40 mg, testado contra um recipiente vazio.

Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de -100 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$, sob um resfriamento lento a 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e resfriamento brusco de 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras foram submetidas à seguinte programação de temperatura:

1. Aquecimento a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente até 100 $^{\circ}\text{C}$;
2. Resfriamento lento a uma taxa de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com nitrogênio líquido até -100 $^{\circ}\text{C}$;

3. Aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
4. Resfriamento brusco a uma taxa de $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com nitrogênio líquido até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
5. Aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento SETARAM SETSYS EVOLUTION TGA, lotado no Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF/ UFPR).

Para cada análise, cerca de 10 mg de amostra foram pesadas em um cadinho de alumina e o experimento foi realizado com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de argônio ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de temperatura de $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.7 Rancimat

As análises foram realizadas de acordo com a norma EN 14112. no equipamento da Metrohm 743 Rancimat, lotado no IQ/UNIGRAZ; Áustria. O método Rancimat foi usado para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel puro (soja e canola) e com adição de aditivos em diferentes concentrações.

A Figura 10 mostra o esquema do equipamento Rancimat. As amostras foram pesadas (3 g) no tubo de reação que foi conectado ao recipiente de medição que contém a célula de medição de condutividade imersa em água destilada (50 mL).

Com o tubo de reação encaixado no bloco de aquecimento ($110\text{ }^{\circ}\text{C} + \Delta T = 1,4^{\circ}\text{C}$) e um fluxo de ar constante (10 L/h) com o passar do tempo a oxidação do combustível se inicia e os compostos voláteis formados, são direcionados para o recipiente coletor através do fluxo de ar. A condutividade da água destilada é monitorada e o período de indução é determinado pela “curva onset”.

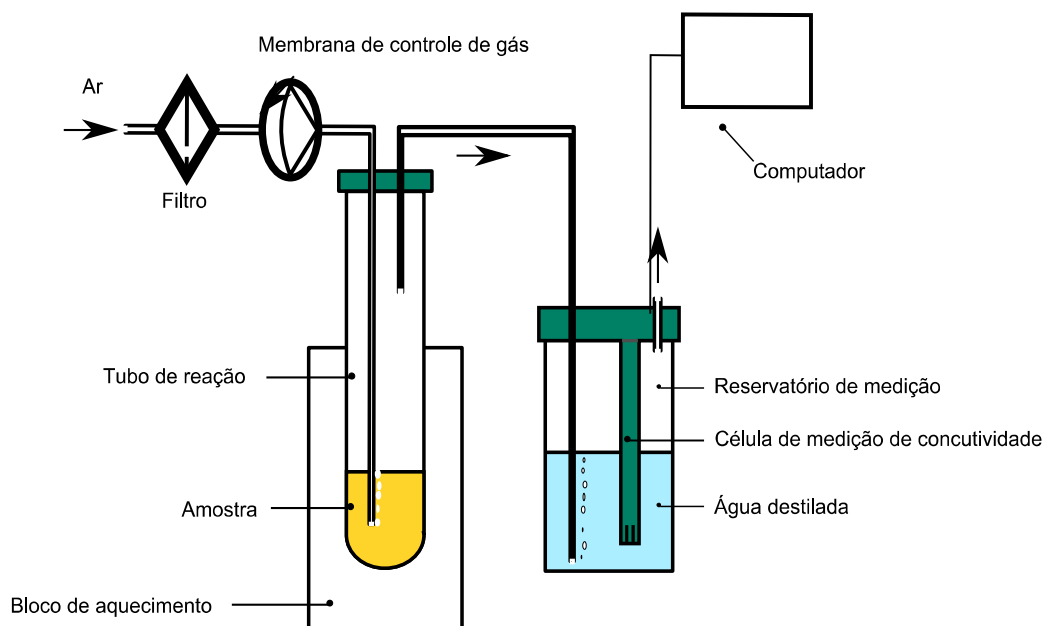


FIGURA 10: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO METROHM RANCIMAT

3.2.8 PetroOxy

As análises foram realizadas de acordo com a norma EN 16091 no equipamento PetroOxy - *Petrotest® Instruments GmbH & Co. KG*, lotado no IQ/UNIGRAZ; Áustria.

A Figura 11 mostra o esquema do equipamento PetroOxy que foi utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel sem adição de aditivos e aditivadas em diferentes concentrações.

As amostras de biodiesel (5 mL) foram adicionadas na câmara de pressão no equipamento PetroOxy. Para vedar, um novo O-ring de borracha foi colocado na ranhura antes de fechar a tampa de rosca. Depois de bloquear a cobertura de segurança, o dispositivo foi purgado uma vez com oxigênio. A medição começou quando a pressão do oxigênio foi de 700 kPa.

A câmara foi aquecida até 140 °C e a pressão final de oxigênio é de cerca de 1000 kPa. O período de indução é medido pelo intervalo de tempo entre o início do teste e a diminuição em 10 % da pressão máxima alcançada. A borracha O-ring foi trocada para cada novo teste.

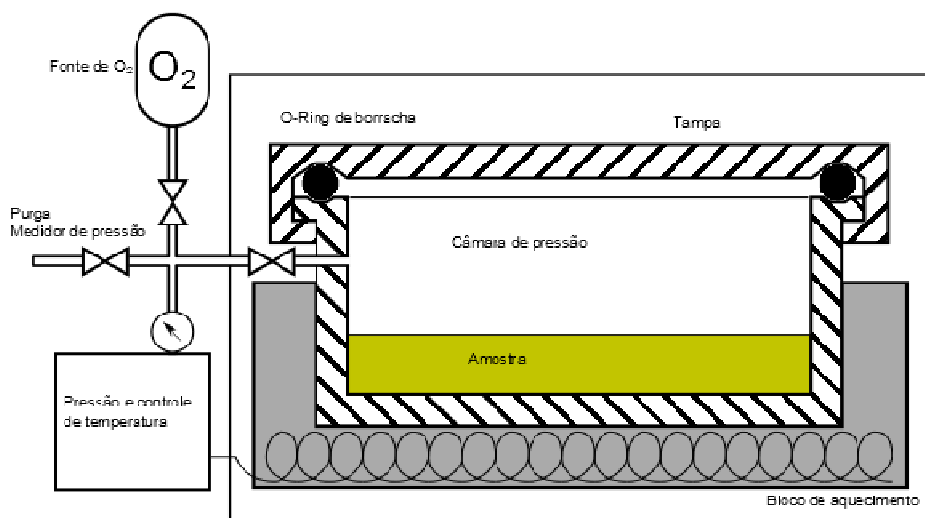


FIGURA 11: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO PETROOXY

3.2.9 Viscosidade e densidade

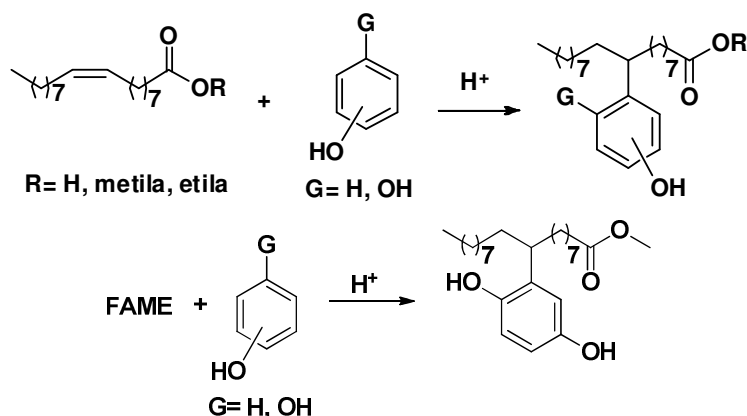
A viscosidade dinâmica e a densidade do biodiesel de canola e biodiesel de soja, puros e aditivados, foram determinadas conforme a norma ASTM D7042 utilizando o viscosímetro SVM 3000 Anton Paar, equipamento lotado no IQ/UNIGRAZ; Áustria.

3.2.10 Determinação do ponto de fluidez e do ponto de névoa (PP e CP)

As análises de desempenho dos aditivos como redutores dos pontos de fluidez e de névoa foram realizadas no LEQUIPE DQUI/UFPR em analisador automático, segundo a norma ASTM D7683, para CP, e para o PP segundo a norma ASTM D6749.

Os ensaios foram realizados nas amostras de biodiesel metílico de soja em duplicata aditivadas nas concentrações de 2000, 1000, 500, 100, 50 ppm, no equipamento Mini-Pour/Cloud Point Tester – TANAKA, modelo MPC-102L.

3.3 ANTIOXIDANTES FENÓLICOS



As reações de obtenção dos alquil-fenóis foram realizadas com base na metodologia descrita por Ault (1961) ^[85], utilizando diferentes condições de reação.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados ácido oleico (2,82 g; 10 mmol), fenol (3,76 g; 40 mmol), ácido metanossulfônico – MSA (3,89 mL; 60 mmol). O meio reacional imerso em um banho de água em temperatura ambiente (20-25 °C) foi deaerado por fluxo de nitrogênio gasoso durante 15 minutos e mantido sob atmosfera inerte (N₂) durante o tempo de reação.

Ao final da reação, o meio reacional foi precipitado em água destilada contendo gelo picado e acrescido de clorofórmio (10 mL) para a extração do produto da fase aquosa.

A fase orgânica foi separada em funil de separação e reprecipitada em água destilada quatro vezes. A fase orgânica contendo o produto foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o clorofórmio foi retirado utilizando um evaporador rotatório. O produto oleoso foi seco em estufa à vácuo até peso constante.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando oleato de etila (3,1 g; 10 mmol), oleato de metila (2,96 g; 10 mmol), biodiesel de canola (3,09 g; 10 mmol); biodiesel de milho (2,92 g; 10 mmol), hidroquinona (4,4 g; 40 mmol), catecol (4,4 g; 40 mmol), resorcinol (4,4 g; 40 mmol).

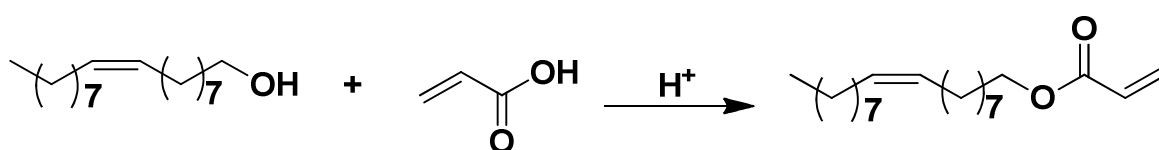
Os produtos brutos obtidos utilizando oleato de metila, oleato de etila, biodiesel de canola e biodiesel de milho, foram purificados utilizando a

aparelhagem de destilação Kugelrohr (Glass Oven B-585 Kugelrohr) a vácuo, onde as frações de cada balão de destilação foram analisadas por GPC.

Os produtos obtidos na faixa de 250°C – 280°C (0,1–0,05 mBar), fração contendo os alquil-fenóis, foram caracterizados por FTIR, NMR e GC-MS.

3.4 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS

3.4.1 Síntese do monômero acrilato de oleíla

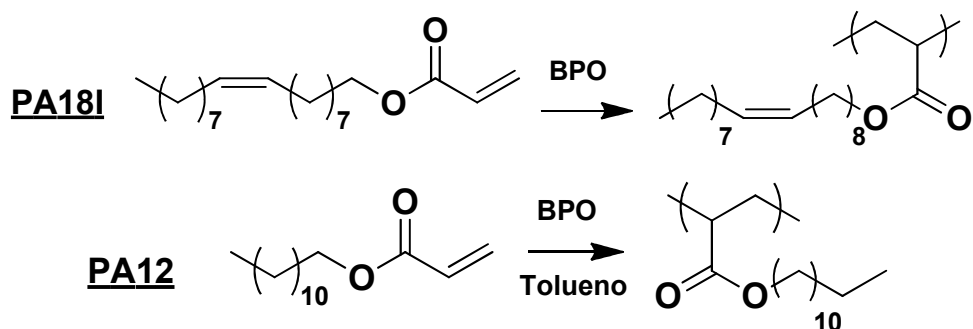


O acrilato de oleíla foi obtido através da modificação da metodologia desenvolvida para a síntese de acrilatos de estearila descrita por Wu (2012).^[86]

Em um balão de fundo redondo foram adicionados ácido acrílico (0,82 mL; 12 mmol), álcool oleico (3,17 mL; 10 mmol), hidroquinona (0,22 g; 2 mmol), ácido *p*-toluenossulfônico (0,19 g; 1 mmol) e acoplados a um sistema de destilação em pequena escala (sistema short), a 120 °C.

Após 15 horas de reação, o ácido acrílico que não reagiu foi destilado à pressão reduzida. O meio reacional foi solubilizado em hexano e purificado por filtração em coluna, utilizando silicato de magnésio ativado como fase estacionária, o hexano foi retirado utilizando um evaporador rotativo e o produto foi seco em estufa a vácuo, a 40°C, e caracterizado por FTIR em filme sólido sobre célula de KBr, por ¹H NMR (CDCl₃; 200 MHz) e por ¹³C NMR (CDCl₃; 50 MHz).

3.4.2 Síntese dos homopolímeros



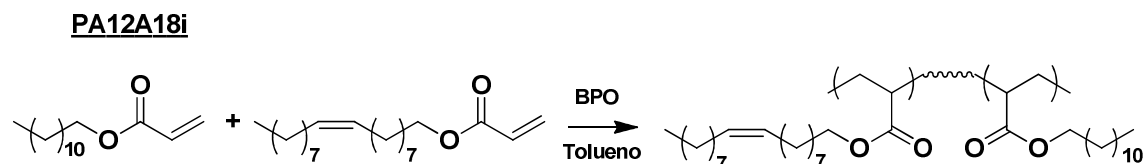
O poli(acrilato de oleíla) foi obtido segundo a metodologia desenvolvida por Muniz (2012), com algumas modificações. ^[87]

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados acrilato de oleíla (1 g; 3 mmol), peróxido de benzoíla – BPO (0,022 g; 0,09 mmol) e tolueno (3,09 mL - quantidade de tolueno suficiente para um meio reacional com concentração de 1 mol.L⁻¹). O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e mantido sob atmosfera de N₂ e agitação magnética a 90 °C, durante 20 horas.

Após o tempo de reação, o tolueno foi retirado utilizando um evaporador rotatório. O produto foi solubilizado em clorofórmio e precipitado em metanol; seco em estufa a vácuo (40 °C) e caracterizado por FTIR em filme sólido sobre célula de KBr, ¹H NMR (CDCl₃; 200 MHz) e ¹³C NMR (CDCl₃; 50 MHz).

O mesmo procedimento foi realizado utilizando o acrilato de dodecila para a obtenção do poli(acrilato de dodecila).

3.4.3 Síntese do copolímero insaturado



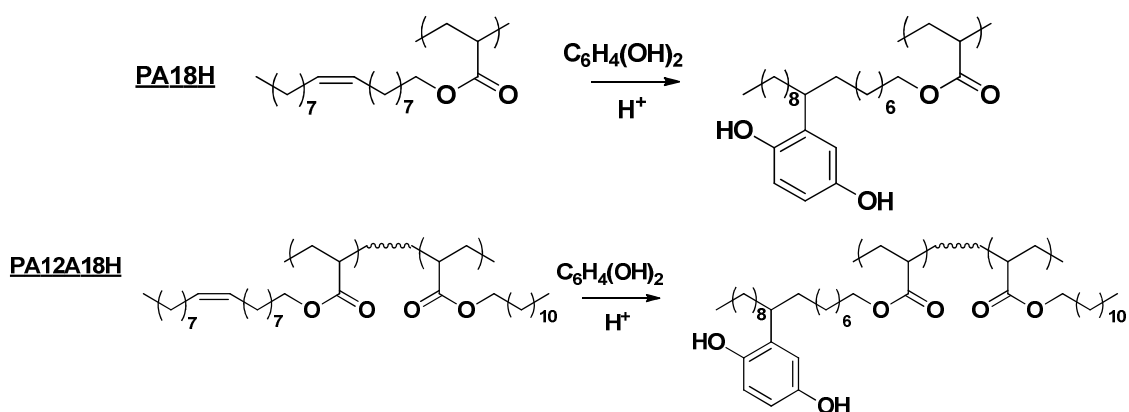
A síntese do poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla) (PA12A18I) foi realizada por polimerização radicalar, em solução. Em um balão de fundo redondo foram adicionados acrilato de oleíla (3,22 g; 10 mmol) e acrilato de

dodecila (2,4 g; 10 mmol) e peróxido de benzoíla (0,14 g; 0,6 mmol), e quantidade de tolueno (20 mL) suficiente para obter uma concentração final de monômeros de 1 mol L^{-1} .

A reação foi realizada sob atmosfera inerte (N_2) a 90°C durante 20 horas. Após evaporação do solvente, utilizando evaporador rotatório, o produto foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol.

O copolímero foi decantado, filtrado e seco durante a noite em estufa a vácuo (40°C). O produto obtido, foi analisado por ^1H NMR (CDCl_3 ; 200 MHz), DSC e FTIR.

3.4.4 Síntese de poli(alquil-hidroquinona)



A adição do composto aromático ao poli(acrilato de oleíla) (1 g, 3,1 mmol de unidades repetitivas - UR) foi realizada utilizando hidroquinona (1,36 g; 12 mmol) e ácido metanossulfônico como catalisador (1,20 mL; 1,78 g; 18 mmol). As reações foram realizadas a 25°C sob atmosfera inerte e agitação magnética durante 20 horas.

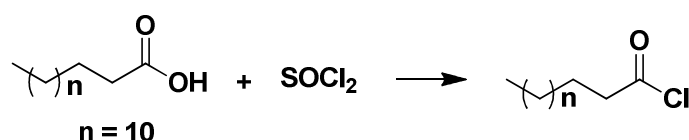
Após o tempo de reação, o meio reacional foi precipitado em água destilada contendo gelo picado (100 mL) e clorofórmio (10 mL). O produto oleoso foi separado usando um funil de separação e lavado três vezes em água destilada. O produto oleoso foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado,

o solvente foi evaporado utilizando um evaporador rotatório e o produto foi seco em estufa a vácuo (40 °C).

O produto obtido foi analisado por espectroscopia de ^1H NMR, FTIR e DSC. O mesmo procedimento foi utilizado para a adição de hidroquinona ao copolímero poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla).

3.5 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS POR MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PVAI

3.5.1 Síntese dos cloretos de ácido

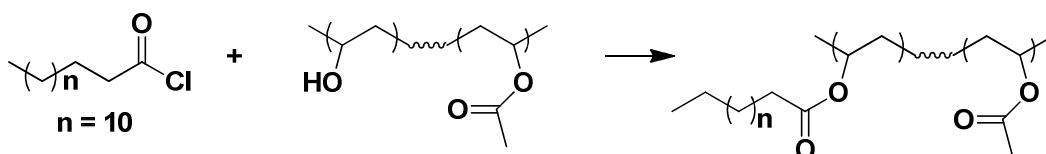


A síntese do cloreto de miristila foi baseada no procedimento descrito por Vogel (1971).^[88] Um balão de fundo redondo, contendo ácido mirístico (5,7 g, 0,025 mol) e cloreto de tionila (SOCl_2 , 3,6 mL; 2 mol), foi mantido sob refluxo (80 °C) e agitação constante durante 2 horas.

Ao término da reação, um sistema de destilação em pequena escala (sistema short) foi acoplado ao balão para a destilação do excesso de cloreto de tionila. Após a separação, o cloreto de ácido foi imediatamente adicionado ao meio reacional da próxima etapa.

O mesmo procedimento foi utilizado na síntese dos cloretos do ácido esteárico e do ácido oleico.

3.5.2 Esterificação do PVAI88 – Metodologia A



A modificação química do PVAI88 foi realizada utilizando os cloretos de ácido obtidos no item 3.5.1, baseado na metodologia descrita por Sakae (2012).^[89]

O cloreto de miristila (6,15 g; 0,025 mol), foi adicionado à piridina (30 mL) em balão de fundo redondo imerso em banho de gelo. Após total dispersão, o PVAI88 (1 g; 0,022 mol de UR) foi adicionado ao meio reacional e todo o sistema foi mantido sob aquecimento (80 °C) e agitação durante 24 horas.

Após o término da reação, o meio reacional foi vertido gota a gota em etanol (10 vezes o volume do meio reacional) sob agitação magnética. O produto sólido foi decantado, dissolvido em clorofórmio e novamente precipitado em etanol. O produto foi reprecipitado desta forma, por três vezes. Ao fim do processo, o produto obtido na forma de um sólido marrom, foi seco em estufa a vácuo e caracterizado por FTIR e NMR.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando os cloretos do ácido esteárico e do ácido oleico.

3.5.3 Esterificação do PVAI – Metodologia B

Outra metodologia para a síntese dos ésteres poliméricos derivados do PVAI88, foi baseada em um método para síntese de poli(cinamato de vinila) descrita por Tsuda (1963).^[90]

Os cloretos de ácido (miristila e oleíla) utilizados neste trabalho foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.5.1.

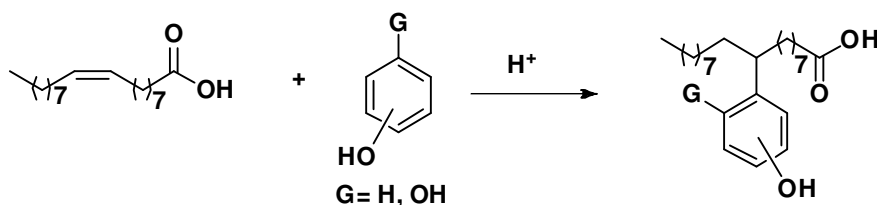
O cloreto de miristila (6,15 g; 0,025 mol) foi adicionado, gota a gota, ao meio reacional contendo PVAI88 (10 mL, solução 1 mol L⁻¹), metil-etil-cetona (18 mL), tolueno (2 mL) e solução de hidróxido de sódio (10 mL; 5 mol L⁻¹) em diferentes temperaturas e tempos de reação. Ao final da reação, o meio reacional foi precipitado em etanol, filtrado, seco em estufa a vácuo, até peso constante, e caracterizado por FTIR em filme sólido sobre célula de KBr, ¹H NMR (CDCl₃; 400 MHz).

O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se o cloreto de oleíla, o cloreto de miristila, assim como a mistura dos dois cloretos de ácido em diferentes proporções.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

✓ PREPARAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES FENÓLICOS

4.1 ANTIOXIDANTES DERIVADOS DE ÁCIDO OLEICO



A síntese de compostos fenólicos imobilizados na cadeia carbônica de um composto insaturado graxo foi escolhida, com o intuito de obter um aditivo antioxidante inédito, que fosse solúvel na matriz do biodiesel. Para isso, foram investigadas reações envolvendo derivados de ácido oleico (composto insaturado que faz parte da composição do biodiesel) e compostos fenólicos que tem atividade antioxidante comprovada em biodiesel.

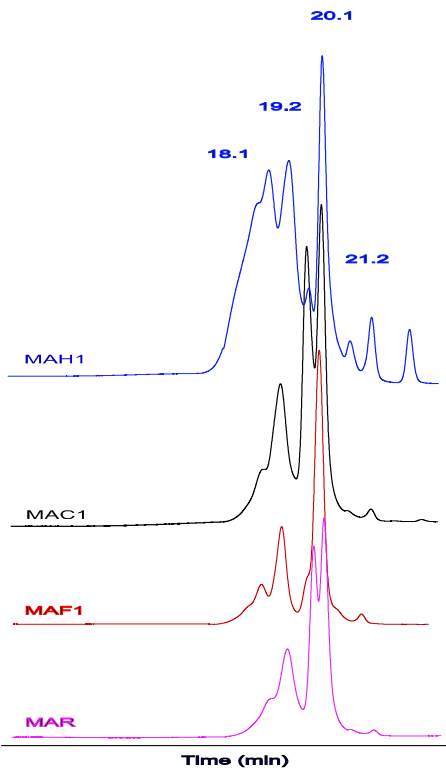
A metodologia desenvolvida para a inserção de compostos fenólicos ao ácido oleico (C18:1 - substrato insaturado) foi baseada no procedimento descrito por Ault (1961) ^[85] que, devidamente adaptada para esse Trabalho, foi bem sucedida.

Primeiramente foram investigadas as reações utilizando o ácido oleico como substrato para a adição de grupamentos fenólicos, que foram realizadas utilizando as proporções molares de substrato insaturado: composto fenólico: ácido metanossulfônico (1:4:6) em 20 horas de reação.

Essas reações tinham como finalidade, além de ajustar os parâmetros reacionais, a obtenção de produtos para uma varredura de desempenho como antioxidantes, que permitisse a escolha daqueles mais eficientes para serem utilizados nos demais estudos dessa Tese.

Os produtos obtidos foram analisados por GPC - Cromatografia de Permeação em Gel (Figura 12). As análises mostraram que os mesmos continham uma grande quantidade de subprodutos com massas molares maiores que 600 g·mol⁻¹. A massa molar média dos produtos (MMM) ^[91] foi

calculada por normalização de área e padronização externa, através da análise de GPC utilizando a Equação 1 e os dados da Tabela 1.



(Equação 1)

$$\text{MMM dos produtos} = \frac{\sum[(A) \times (MM)]}{\sum(A)}$$

Em que:
A = Teor em porcentagem do éster/ácido
MM = Massa molar do éster/ácido ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

FIGURA 12: CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS PRODUTOS MAH1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-HIDROQUINONA), MAC1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-CATECOL), MAF1 (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-FENOL), MAR (ÁCIDO ESTEÁRICO-9-RESORCINOL).

TABELA 1: PADRÕES UTILIZADOS NO GPC (TRÊS COLUNAS)

HP35900: Agilent PLgel colunas 5 μm (300 mm x 7.5 mm – 50, 100 e 500 Å) 1 mL min ⁻¹ 94 bar		
Referência	MM ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T. R (min)
Oleato de metila	296,49	21,8
Estearato	284,47	21,1
Monoleína	356,54	20,5
Dioleína	620,99	19,5
Trioleína	885,43	18,5
Polímero		<18

TABELA 2: TEMPOS DE RETENÇÃO (TR) DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS BRUTAS

Padrão TR ^(a)		21,8	21,1	20,5	19,5	18,5
MARS	TR	22,03	--	20,2	19,7	18,7
	Área	2,0	--	34,9	28	35,1
MACA	TR	22,1	21,1	20,1	19,5	18,5
	Área	1,11	1,01	33,2	31,4	33,1
MAF	TR	22,1	--	20,4	19	18,2
	Área	2,17	--	60,2	23,8	13,6
MAH	TR	22,2	21,1	20,1	19,2	18,8
	Área	7,5	2,8	23,08	5,28	61,2

(a) TR (min), Área (%)

Através dos tempos de retenção (TR) dos produtos obtidos e utilizando a Equação 1 foi possível calcular os rendimentos mássicos e as massas molares médias dos produtos que estão apresentados na Tabela 3 resultantes das reações utilizando ácido oleico como substrato. A alta massa molar (MM) se deve ao fato da grande formação de estolídeos.

TABELA 3: RENDIMENTO MÁSSICO DAS REAÇÕES DE ADIÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS AO ÁCIDO OLEICO

PRODUTO	MATERIAS DE PARTIDA		RECUPERAÇÃO (%)	MM (g.mol ⁻¹)
MACA	Ácido oleico	Catecol	75	613,78
MARS	Ácido oleico	Resorcinol	87	699,90
MAF	Ácido oleico	Fenol	46	553,69
MAH1	Ácido oleico	Hidroquinona	81	617,62

Através do mecanismo de reação proposto (Figura 13), foi possível sugerir a formação dos produtos que chamaremos simplifcadamente de alquil-fenóis.

Em reações catalisadas por ácido metanossulfônico (MSA – 99%), ocorre a formação de carbocátion que pode migrar ao longo da cadeia alifática, através do rearranjo do carbocátion. Sendo assim, os produtos podem ser formados em diferentes posições na cadeia alquílica, a partir da insaturação, e, na presença de compostos aromáticos (grupamentos fenólicos, neste caso), ocorre à reação de alquilação de Friedel-Crafts. [92, 93]

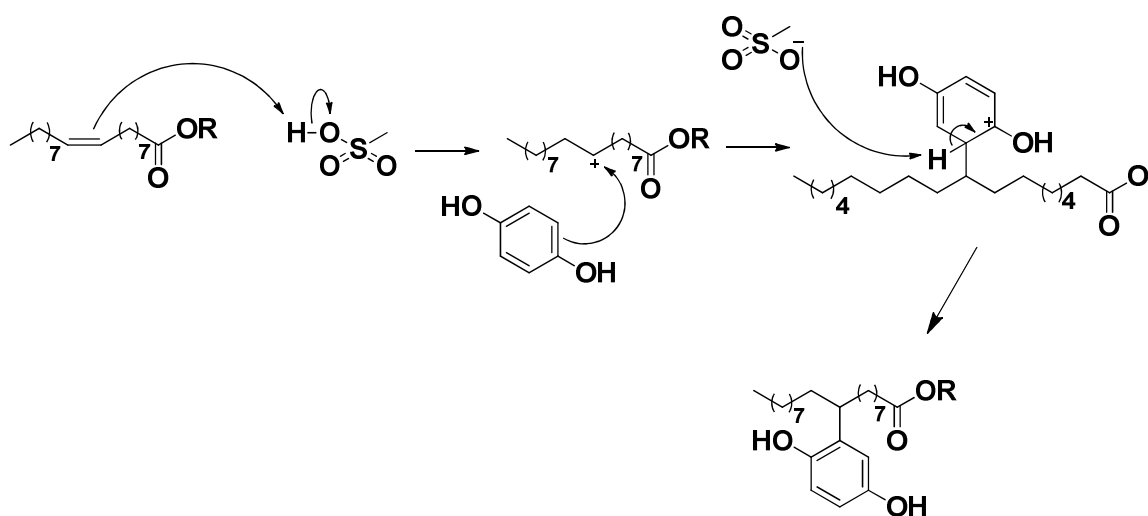


FIGURA 13: MECANISMO SUGERIDO DE FORMAÇÃO DO OCTADECANOATO DE ALQUILA MODIFICADO COM HIDROQUINONA

Segundo Isabell *et al* (1992)^[93] estolídeos são derivados de ácidos graxos, que podem ser formados via catálise ácida através do rearranjo de carbocátion que migra ao longo da cadeia hidrocarbônica, resultado da protonação de olefinas.^[94]

A primeira etapa é a formação da olefina graxa, que fica susceptível ao ataque nucleofílico do éster graxo, dando origem ao éster protonado que perde o grupamento de saída R^+ (próton, metil, etil) dando origem ao estolídeo.^[93, 95-97]

Sendo assim, a formação do estolídeo pode ocorrer em cadeia, como sugere o mecanismo da reação (Figura 14), que neste caso está sendo formado como produto secundário, devido à presença de fenóis no meio reacional.^[93, 95-97]

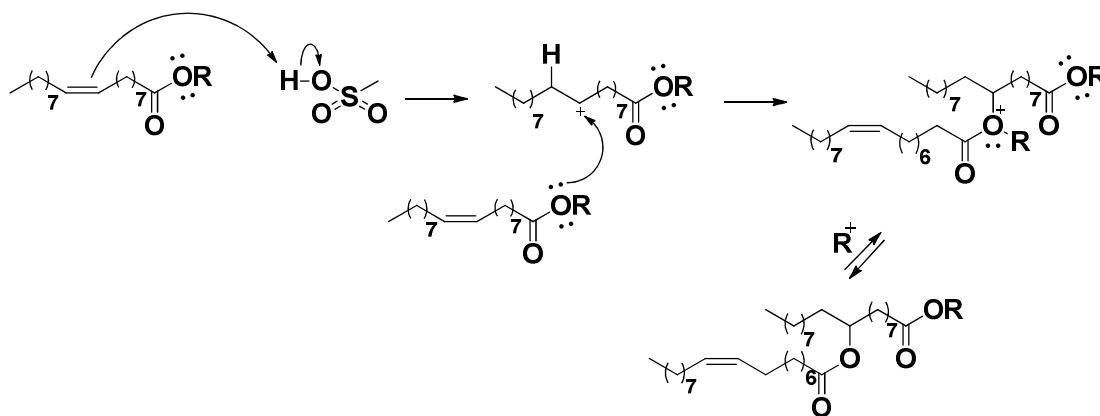


FIGURA 14: MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ESTOLÍDEO.^[93]

Os produtos obtidos, utilizando ácido oleico como substrato, foram analisados por FTIR (Figura 15) e indicaram a formação dos produtos alquilados devido à presença de hidroxila fenólica ($-OH$; 3373 cm^{-1}), ausência de carbonos insaturados alifáticos $C-sp^2$ ($C=C$, 2998 cm^{-1}), presença de bandas de absorção de anéis aromáticos ($C=C$ do anel, 1597 cm^{-1} e 1507 cm^{-1}), estiramentos de carbonila de éster alargada (1734 cm^{-1} a 1720 cm^{-1}) próximo à carboxila de ácido oleico (1710 cm^{-1}).

Os espectros sugerem a formação de estolídeos devido à presença de bandas características de ésteres (CO ; 1190 cm^{-1}) presentes nos produtos obtidos e ausentes no espectro do reagente de partida (ácido oleico).

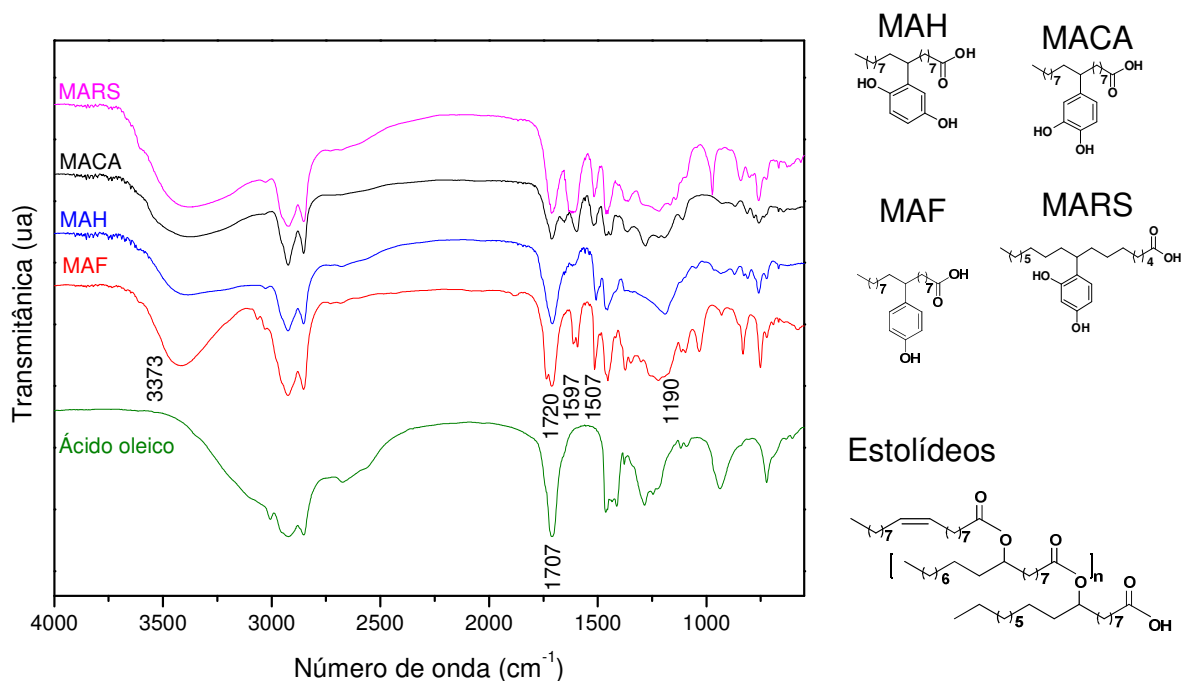


FIGURA 15: ESPECTRO DE FTIR DOS PRODUTOS BRUTOS (MARS; MACA; MAH; MAF) - DERIVADOS FENÓLICOS DO ÁCIDO OLEICO

Os produtos obtidos nesta primeira etapa da investigação, derivados de ácido oleico, foram submetidos a uma análise preliminar de ação antioxidante.

Uma vez que a massa molar dos aditivos propostos é bem diferente da massa molar dos aditivos comerciais, foi estabelecida uma correlação, utilizando como unidade de medida a concentração de aditivo em $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (mmol de aditivo/ kg de biodiesel), calculada em relação ao antioxidante comercial TBHQ (terc-butil-hidroquinona).

Utilizando a massa molar média, obtida por normalização de área e padronização externa, foi calculada a quantidade de aditivo equivalente a 1000 ppm, em relação ao número de mols de TBHQ (IP 24h - $6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ - mmol de aditivo/ kg de biodiesel). O desempenho dos aditivos frente à ação antioxidante foi avaliado utilizando o equipamento da Metrohm 743 Rancimat, cujos resultados estão apresentados na Figura 16.

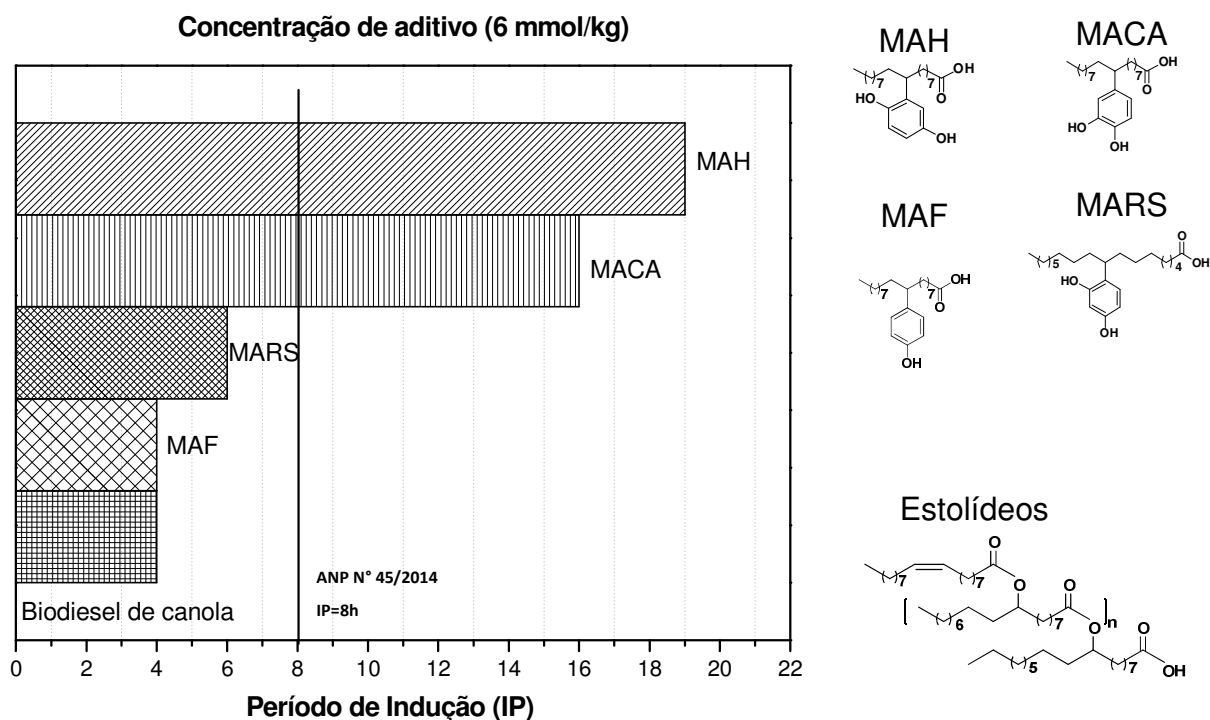


FIGURA 16: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES MAH, MACA, MARS E MAF NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA.

Segundo a Resolução da ANP n° 45/2014, o biodiesel deve apresentar um mínimo de estabilidade à oxidação que deve ser avaliada de acordo com o método Rancimat que expressa o Período de Indução (IP) que deve ser igual ou superior a 8 horas. [9]

O biodiesel de canola sem adição de aditivo apresentou uma estabilidade oxidativa de 4 horas, sendo assim está fora dos padrões estabelecidos pela Resolução da ANP, mostrando a necessidade de utilizar aditivos antioxidantes.

A eficiência dos aditivos aqui sintetizados foi comprovada e a estabilidade oxidativa do biodiesel de canola foi melhorada significativamente com a utilização dos aditivos ($6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$), com destaque para o MAH – ácido esteárico modificado com hidroquinona, que melhorou a estabilidade do biodiesel de canola, aumentando o IP de 4h para 19h.

Foi possível constatar uma ordem crescente de eficiência dos aditivos: $\text{MAF} < \text{MARS} < \text{MACA} < \text{MAH}$, que está relacionada não só à presença de grupamentos fenólicos, assim como à posição em que os mesmos estão ligados ao anel aromático.

Os aditivos que possuem catecol (MACA) e hidroquinona (MAH) em suas estruturas são os melhores aditivos frente à estabilidade oxidativa. Os grupamentos fenólicos nas posições 1,2 (catecol) e posições 1,4 (hidroquinona) facilita a doação de prótons, que atua na etapa de propagação do radical, atrasando a oxidação.

O período de indução (IP) aumenta com a adição de aditivos proporcionando uma estabilidade oxidativa acima do limite estabelecido pela Resolução da ANP 45/2014 e pela norma europeia EN 14214.

4.2 ANTIOXIDANTES DERIVADOS DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

A metodologia ^[85] desenvolvida para a síntese dos aditivos via adição de grupamentos fenólicos às insaturações presentes no ácido oleico, deram origem aos alquil-fenóis, porém com uma quantidade significativa de estolídeos, como explicado pelo mecanismo da reação e confirmado por GPC.

Os ésteres metílicos de canola e milho foram escolhidos por terem em suas composições quantidade significativa de ácidos graxos insaturados. Desta forma, haveria uma maior probabilidade de aumentar a solubilidade dos fenóis no B100, uma vez que os mesmos estariam ligados a matrizes presentes na composição química do biodiesel, além da tentativa em minimizar a formação dos possíveis estolídeos.

A Tabela 4 mostra as condições de reação, bem como os rendimentos mássicos (recuperação - %) obtidos após a primeira purificação. A melhor condição de reação foi observada quando se utilizou a condição ótima (20h; 1:4:6 - substrato insaturado:composto fenólico:MSA), que possibilitou uma recuperação de produto de até 97 %. Sendo assim, essa condição de reação foi escolhida para a síntese dos produtos em larga escala, para serem avaliados como antioxidantes.

TABELA 4: CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RENDIMENTO MÁSSICO DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS AOS DERIVADOS DO ÁCIDO OLEICO

PRODUTO	MATERIAS DE PARTIDA ^(a)		PROPORÇÃO MOLAR ^(b)	TEMPO	RECUPERAÇÃO(%)
MOH1	OM	HQ	1:4:6	20h	92
MOH2	OM	HQ	1:4:6	6h	72
MOH3	OM	HQ	1:4:6	3h	86
MOH4	OM	HQ	1:4:6	90min	78
MOH5	OM	HQ	1:10:12	20h	90
MOH6	OM	HQ	1:10:12	6h	82
MOH7	OM	HQ	1:10:12	3h	76
MOH8	OM	HQ	1:10:12	90min	73
MOH9	OE	HQ	1:4:6	6h	60
MOH10	OE	HQ	1:4:6	20h	80
1MOMC	OE	CT	1:4:6	20h	90
2MOMH	OE	HQ	1:4:6	20h	93
3MOEC	OE	CT	1:4:6	20h	89
4MOEH	OE	HQ	1:4:6	20h	97
5MEMMH	EMM ^(c)	HQ	1:4:6	20h	76
6MEMCH	EMC ^(c)	HQ	1:4:6	20h	78
Substrato insaturado+composto fenólico+MSA			1:4:6	20h	Condição Ótima

(a) OM – oleato de metila; OE – oleato de etila; EMM – éster metílico de óleo de milho; EMC – Éster metílico de óleo de canola; HQ – hidroquinona; CT – catecol.

(b) Substrato insaturado: composto fenólico: ácido metanossulfônico.

(c) Quantidade de matéria de biodiesel foi calculada com base na massa molar média de cada óleo

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

Através dos espectros de FTIR (Figura 17) dos produtos obtidos por adição de diferentes fenóis aos substratos insaturados (oleato de etila, oleato de metila, EMM, EMC) foi possível observar a formação dos produtos de alquilação dos derivados de fenol, uma vez que mostraram, dentre outras bandas, a presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH; 3412 cm^{-1}); ausência de estiramentos C-sp² (C=C, 2998 cm^{-1}) presentes nos oleatos e ausente nos produtos; estiramento C-Hsp³ intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H, 2922 cm^{-1}); presença da carbonila de éster (C=O, 1735 cm^{-1}), banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1602 cm^{-1} e 1508 cm^{-1}); vibração de dobramento, sinal largo e fraco, presente em fenóis (C-OH,

1453 cm^{-1}), vibrações de estiramentos carbono oxigênio com ligações simples (C-O, 1040 cm^{-1}), movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos metilenos em uma cadeia aberta longa (CH_2 , 720 cm^{-1}).

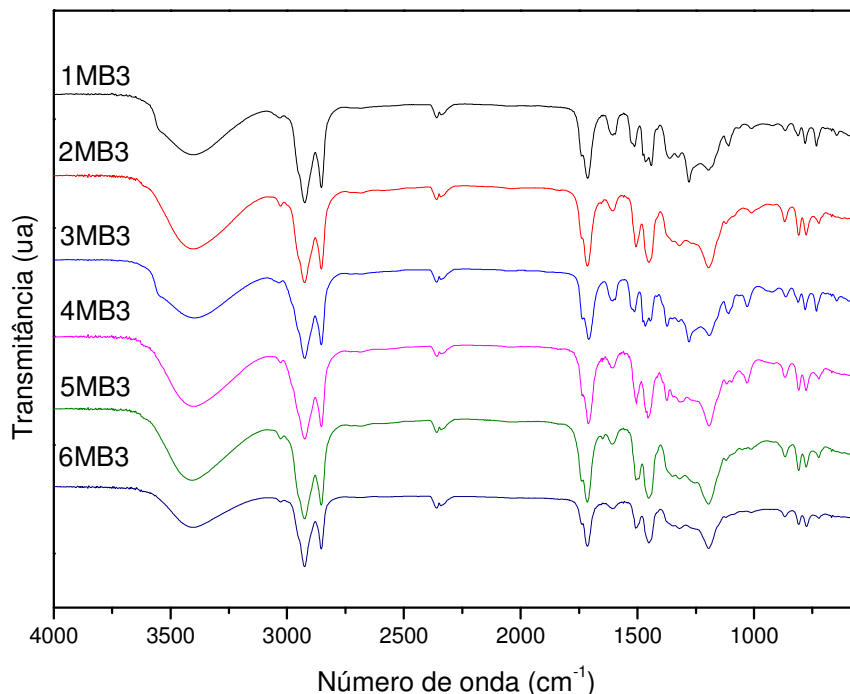


FIGURA 17: ESPECTRO DE FTIR DOS PRODUTOS PUROS (1MB3, 2MB3, 3MB3, 4MB3, 5MB3, 6MB3) - DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.

4.2.2 Cromatografia por permeação em gel - GPC

Todos os produtos obtidos utilizando ésteres de metila ou etila foram analisados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), usando THF como eluente. A Tabela 5 mostra os padrões utilizados como referência.

TABELA 5: PADRÕES UTILIZADOS NO GPC UTILIZANDO (DUAS COLUNAS)

HP35900: Agilent PLgel colunas porosa (5 μm) (300 mm x 7.5 mm - 100 e 500 Å) 1 mL/min 94 bar –		
Referência	MM (g.mol^{-1})	T.R. (min)
Oleato de metila	296,49	16,7
Estearato	284,47	16,3
Monoleína	356,54	15,9
Dioleína	620,99	15,1
Trioleína	885,43	14,5
Polímero		<14

Através dos tempos de retenção dos padrões, foi possível, por comparação, estabelecer o tempo de retenção do alquil-fenol desejado, sendo a formação dos produtos confirmada por GC-MS.

Através da análise dos produtos brutos por GPC, utilizando os tempos de retenção e as respectivas áreas, foi possível observar que a condição de reação escolhida com base nos rendimentos mássicos (1:4:6, 20 h), foi a condição que, para ambos os ésteres, produziu alquil-fenóis com bons rendimentos e altas conversões, porém com formação de subprodutos com massa molar superior a $620 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, como mostram a Tabela 6 e a Figura 18.

TABELA 6: TEMPOS DE RETENÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS BRUTAS DOS DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.

PADRÃO TR (min)		16,7	16,3	15,9	15,1	14,5
Massa molar padrão ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)		296,49	284,47	356,54	620,99	885,43
1MOMC	TR	--	16,3	15,8	15,3	14,6
	Área	--	2,4	60,6	19,9	16,9
2MOMH	TR	16,87	--	15,8	15,0	14,2
	Área	5,8	--	39,8	32,1	22,1
3MOEC	TR	--	16,3	15,7	15,2	--
	Área	--	2,5	65,3	10,0	--
4MOEH	TR	16,8	--	15,7	15,3	14,8
	Área	4,1	--	35,9	5,3	54,5
5MEMMH	TR	16,8	--	15,8	15,1	14,7
	Área	5,5	--	24,8	27,9	41,5
6MEMCH	TR	16,8	--	15,8	15,0	14,3
	Área	5,7	--	33,0	34,6	26,1

(a) TR (min), Área (%)

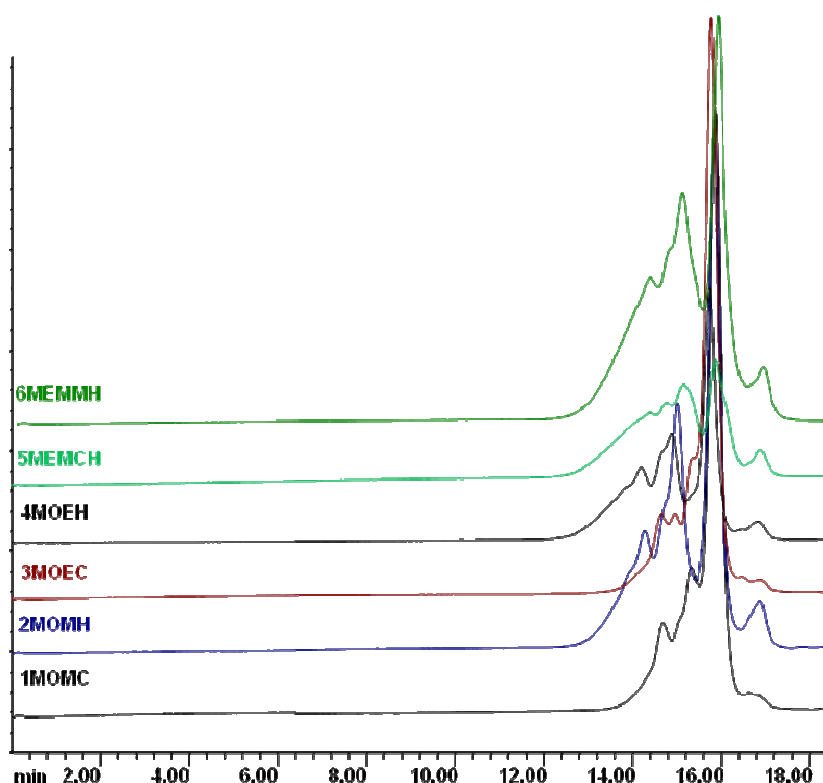


FIGURA 18: CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS DERIVADOS FENÓLICOS BRUTOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.

Após uma primeira etapa de caracterização, os produtos foram analisados por GPC, o que permitiu observar a presença de produtos de massa molar mais alta que o esperado, dímeros e trímeros (estolídeos) como subprodutos da reação.

Os produtos obtidos nesse trabalho são inéditos e, portanto, os valores de ponto de ebulição não eram conhecidos, sendo necessário investigar diferentes condições de temperatura e tempo para que a destilação a vácuo em aparelhagem de Kugelrohr (Glass Oven B-585 Kugelrohr) fosse eficiente.

A aparelhagem de destilação de Kugelrohr é utilizada para destilar pequenas quantidades de amostra, sendo composta por três (3) balões de recolhimento conectados entre si, o que permite recolher cada fração separadamente através do aumento gradativo da temperatura. As frações de cada balão de destilação foram analisadas por GPC em busca daquelas que continham os derivados alquil-fenol.

Após realizar a destilação em diferentes condições como: temperatura e pressão, as análises por GPC permitiram determinar a melhor faixa para a separação dos produtos: 200 °C a 250 °C. Os estearatos e oleatos que não reagiram foram removidos a 200 °C (0,1–0,05 mBar) e foi possível obter o alquil-fenol puro na faixa de 250 °C – 270 °C (0,1–0,05 mBar), e foram caracterizados por FTIR, NMR, GC-MS e GPC.

A purificação por destilação foi muito eficiente, possibilitando obter os produtos desejados com alta recuperação (acima de 85%) e alto grau de pureza (acima de 99%).

As Figuras 18 e 19 mostram os cromatogramas (GC) dos produtos brutos (antes da destilação) e purificados (fração recolhida entre 250 °C – 270 °C). Os cromatogramas dos produtos destilados (Figura 19) mostraram que a destilação foi eficiente, pois foi possível separar os produtos desejados com massa molar entre $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $340 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com tempos de retenção entre 16,7 min e 15,9 min. Assim como a ausência de produtos com massa molar acima de $620 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e tempos de retenção menores que 15,1.

A Tabela 7 mostra os tempos de retenção dos compostos presentes nos produtos obtidos após destilação quando analisados por GPC.

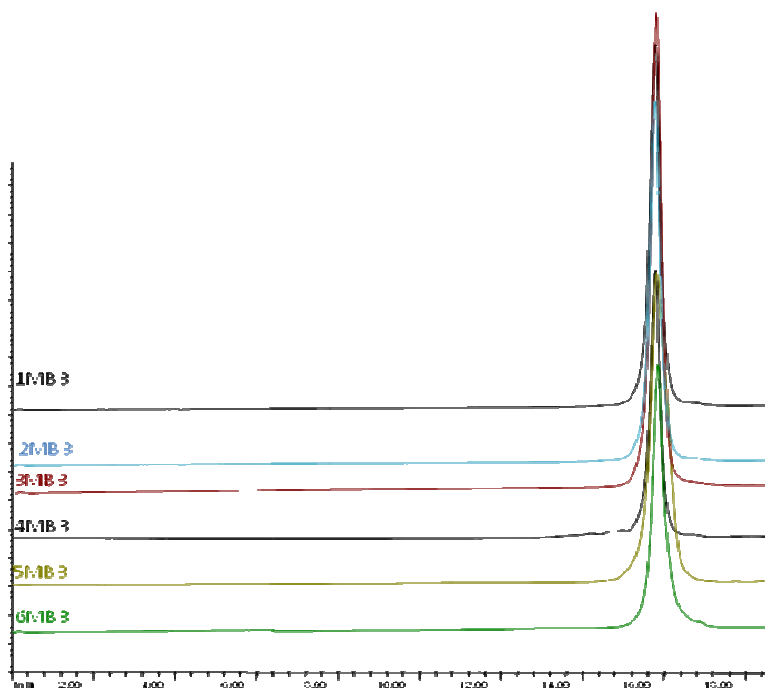
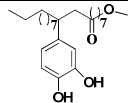
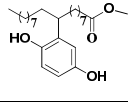
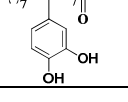
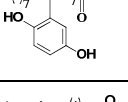
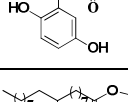
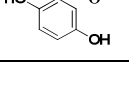


FIGURA 19: CROMATOGRAMA DE PERMEACÃO EM GEL DOS PRODUTOS DESTILADOS OBTIDOS NA FRAÇÃO DE 250 °C – 270 °C

TABELA 7: TEMPOS DE RETENÇÃO (TR) DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS PURIFICADAS.

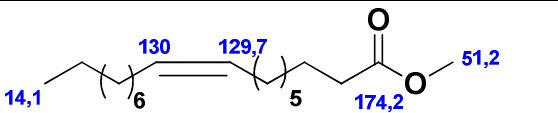
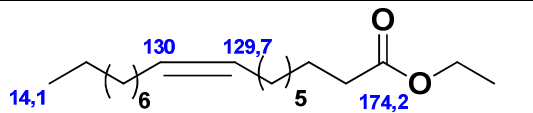
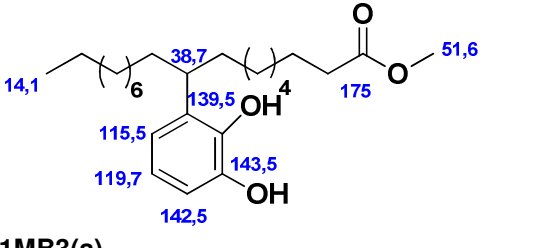
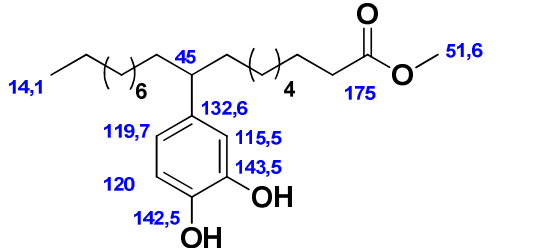
PADRÃO TR (a)		16,7	16,3	15,9	15,1	14,5
1MB3	TR	--	16.46	15,8		
	Área	--	0.818	99,18		
2MB3	TR	16,7	--	15,8		
	Área	0,64	--	99,35		
3MB3	TR	--	--	15,7		
	Área	--	--	100		
4MB3	TR	--	16.73	15.7		
	Área	--	0.239	99.76		
5MB3	TR	--	--	15,8		
	Área	--	--	100		
6MB3	TR	--	--	15,8		
	Área	--	--	100		

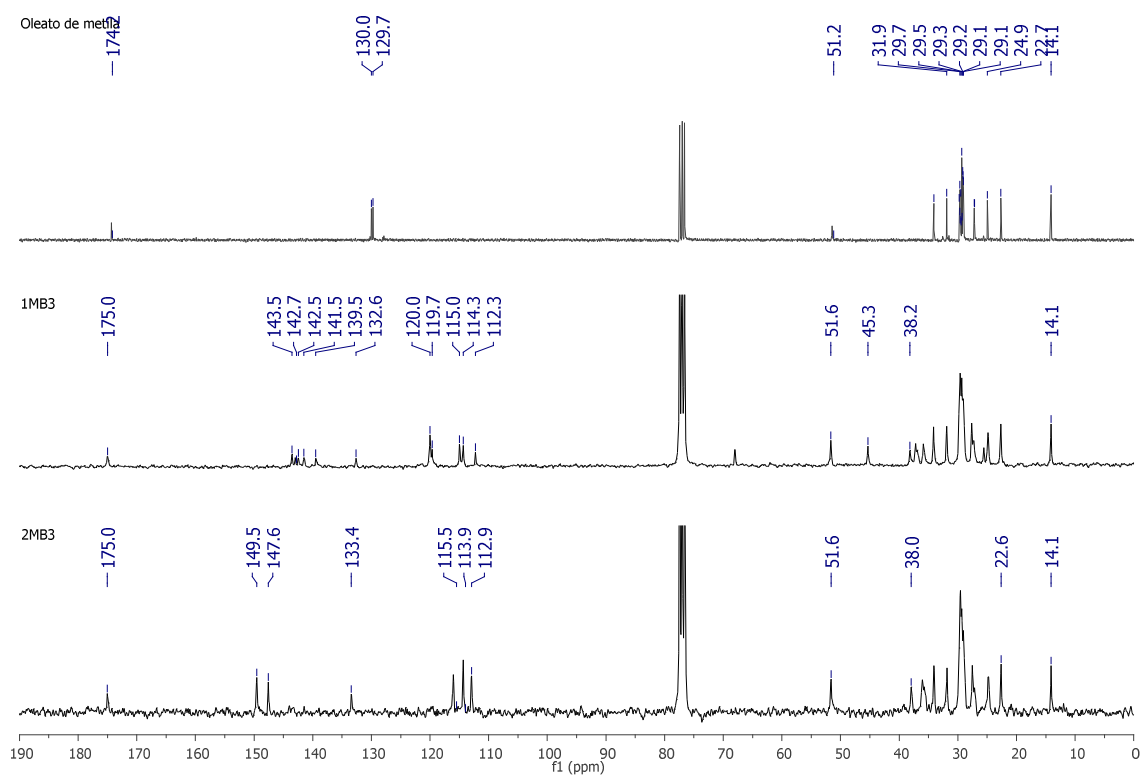
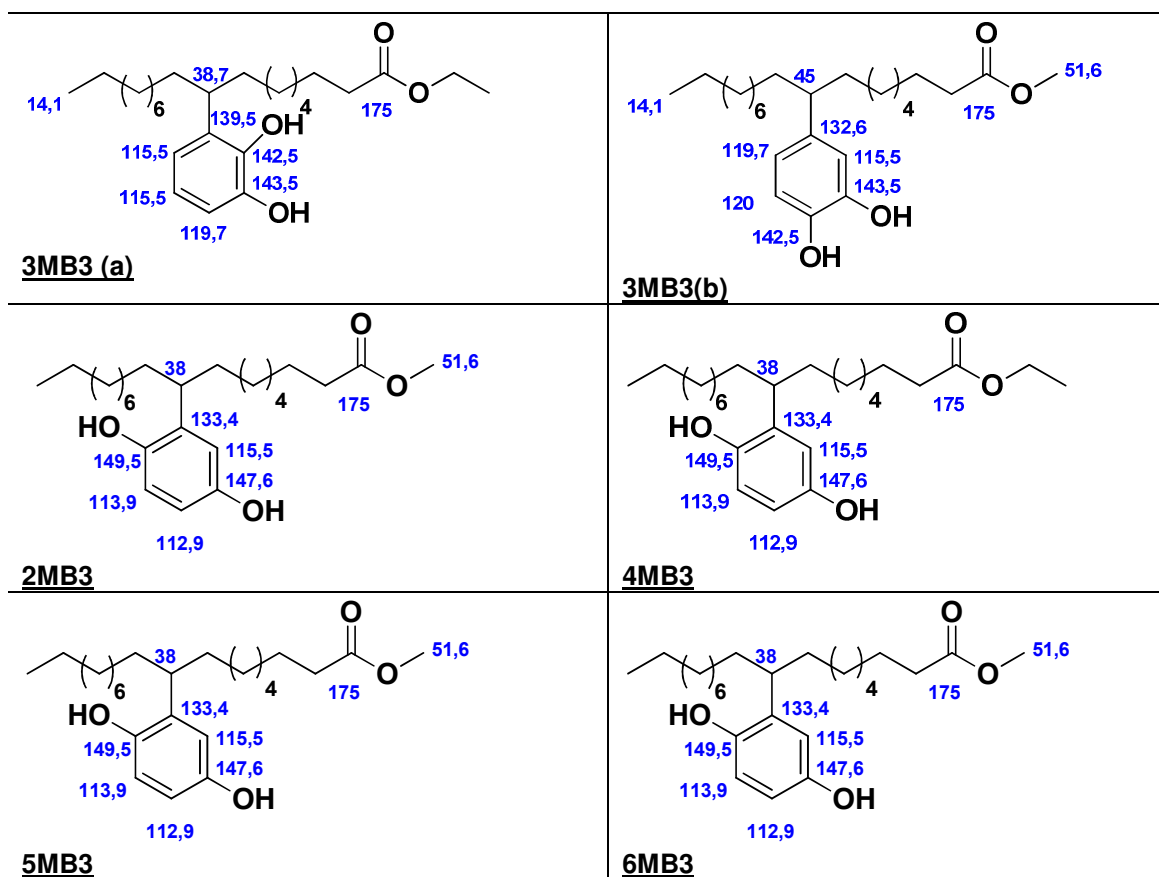
(a) TR (min), Área (%)

4.2.3 Ressonância magnética nuclear – NMR

Os produtos obtidos após a purificação por destilação foram analisados por NMR. A Tabela 8 mostra as estruturas químicas dos aditivos, assim como os deslocamentos químicos obtidos através de ^{13}C NMR (Figura 20) e confirmados por DEPT 135 (Figura 21).

QUADRO 1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ADITIVOS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS CARBONOS.

 <p>OLEATO DE METILA</p>	 <p>OLEATO DE ETILA</p>
 <p>1MB3(a)</p>	 <p>1MB3(b)</p>



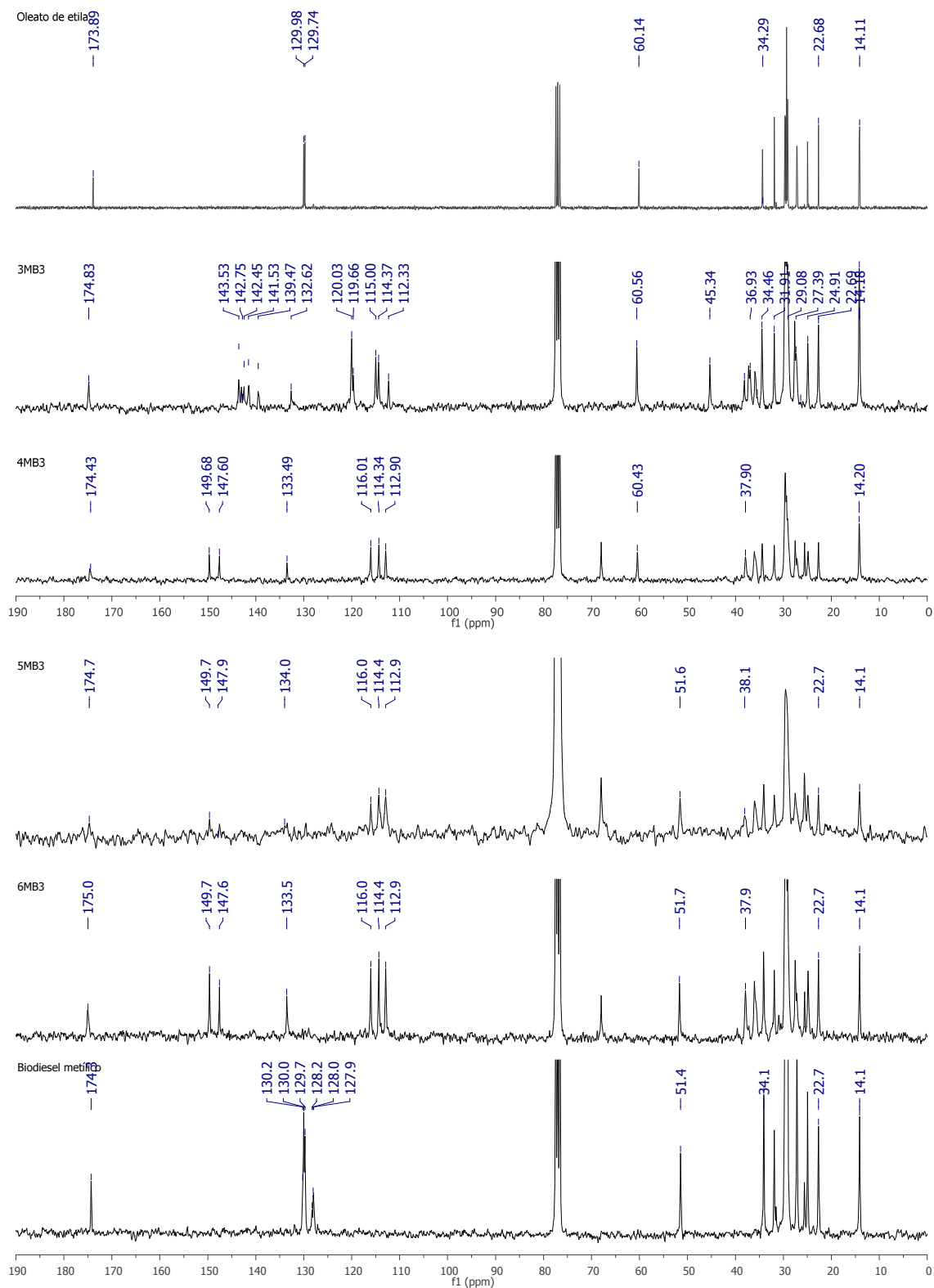


FIGURA 20: ESPECTRO DE ^{13}C NMR E DEPT 135 (50 MHz, CDCl_3) DOS PRODUTOS PUROS – DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.

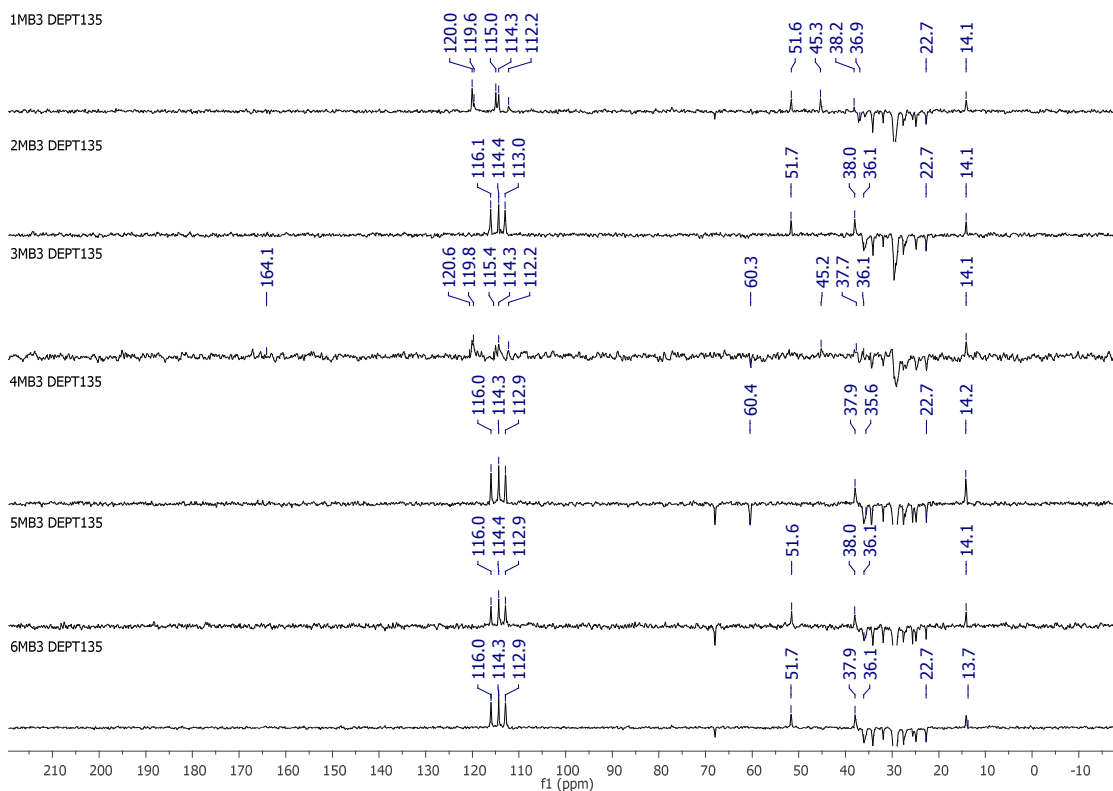


FIGURA 21: ESPECTRO DE NMR DEPT 135 (75 MHz, CDCl_3) DOS PRODUTOS PUROS – DERIVADOS FENÓLICOS DOS ÉSTERES DE ALQUILA.

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de ^{13}C NMR e DEPT135 dos produtos puros (1MB3, 2MB3, 3MB3, 4MB3, 5MB3, 6MB3) e dos reagentes de partida (oleato de metila, oleato de etila e biodiesel metílico de canola).

Através da análise dos espectros das Figuras 20 e 21, foi possível confirmar a formação de produtos alquilados. Os produtos 1MB3 e 3MB3, que contém catecol em sua estrutura, deram origem a uma mistura de produtos *orto* e *para* dissustituídos, que foi possível identificar por ^{13}C NMR, pois em ambos os espectros (1MB3 e 3MB3) há presença de dois carbonos terciários do grupamento alquil, que estão diretamente ligados ao anel aromático (CH; 38,7 ppm e CH; 45 ppm), assim como para o 3MB3(a) e 3MB3(b) que foi confirmado pelo DEPT 135 (Figura 21).

Os demais produtos puros 2MB3, 4MB3, 5MB3 e 6MB3 também apresentam sinais de carbono terciário, porém devido à simetria da molécula de hidroquinona, leva a formação de somente um produto de substituição eletrofílica aromática, mostrando somente um deslocamento químico referente

a Csp^3 do grupamento alquil que está ligado ao grupamento aromático ($-\text{CH}-$; 38 ppm) e os sinais em 67.6 ppm do THF residual.

A formação dos produtos foi confirmada pela presença de outros sinais, como os sinais de carbonos aromáticos ligados diretamente à hidroxila (Ph-OH ; 147,6 ppm e 149,5 ppm) e carbono quaternário do anel aromático ligado à cadeia alifática (C-H ; 133 ppm) que estão presentes em todos os produtos.

4.2.4 Cromatografia em fase gasosa – espectrometria de massas (CG-MS)

Os produtos purificados assim como os substratos insaturados, foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas – GC-MS.

A Figura 22 mostra o cromatograma dos materiais de partida comerciais oleato de etila (90%) e oleato de metila (70%), onde foi possível determinar o grau de pureza dos reagentes.

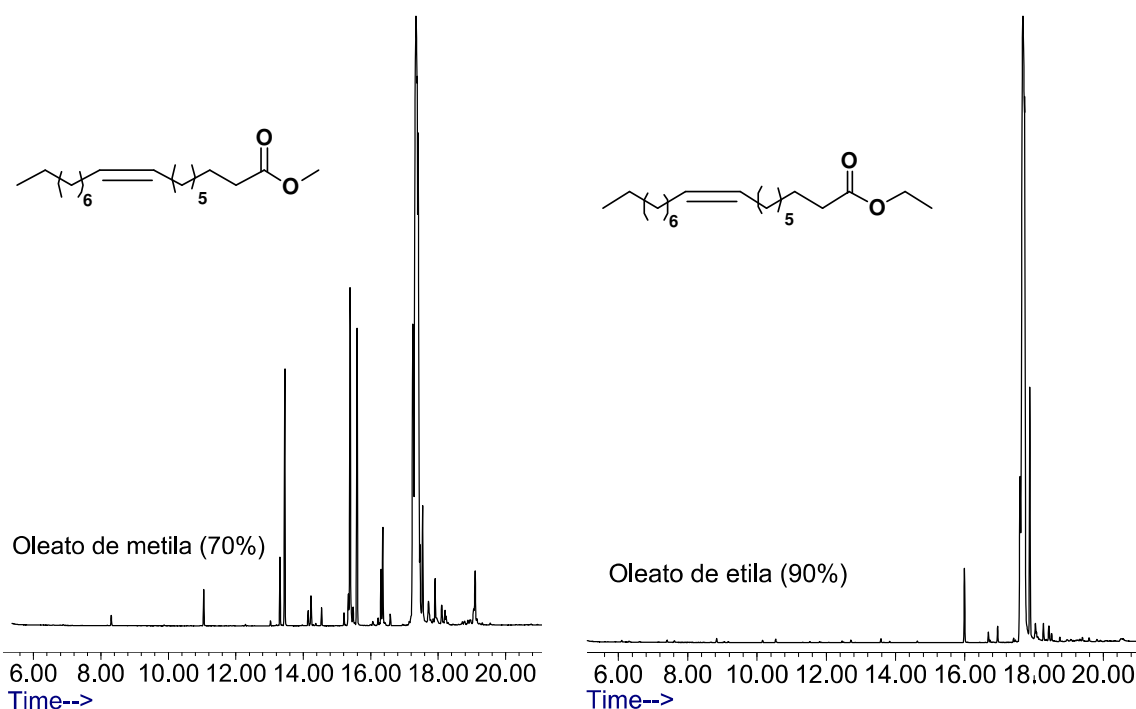
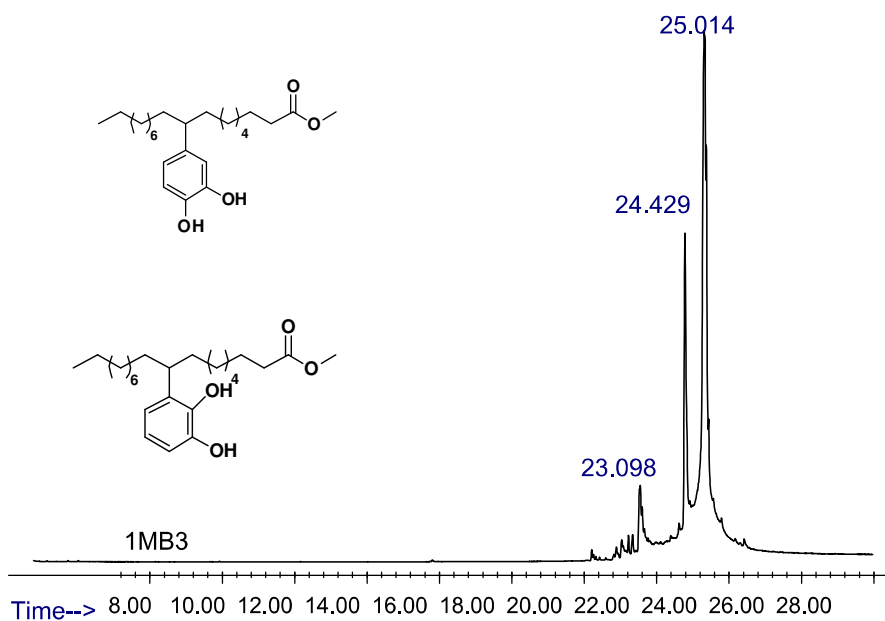


FIGURA 22: CROMATOGRAMAS GASOSOS (GC) DO OLEATO DE METILA (70%) E OLEATO DE ETILA (90%).

As Figuras 23 a 28 mostram os cromatogramas obtidos para os produtos obtidos após purificação utilizando a aparelhagem de destilação Kugelrohr

(Glass Oven B-585 Kugelrohr). Os cromatogramas confirmam que a purificação dos produtos alquil-fenóis foi eficiente.

Através do cromatograma do produto derivado de oleato de metila e catecol - 1MB3 (Figura 23), foi possível observar dois picos mais intensos (24,42 min e 25,01 min), com fragmentações muito próximas no espectro de massas (pico do íon molecular m/z 406 Da e pico base m/z 128 Da). Sendo assim conclui-se que se trata de moléculas muito parecidas no padrão de fragmentação, e um pico em 23,09 min, com fragmentação no espectro de massas diferente (pico do íon molecular m/z 462 Da e pico base m/z 179 Da). Devido a essas diferenças nas fragmentações é possível dizer que se tem uma mistura de compostos com massa molar muito parecida, porém como subproduto em pequena concentração (27%).



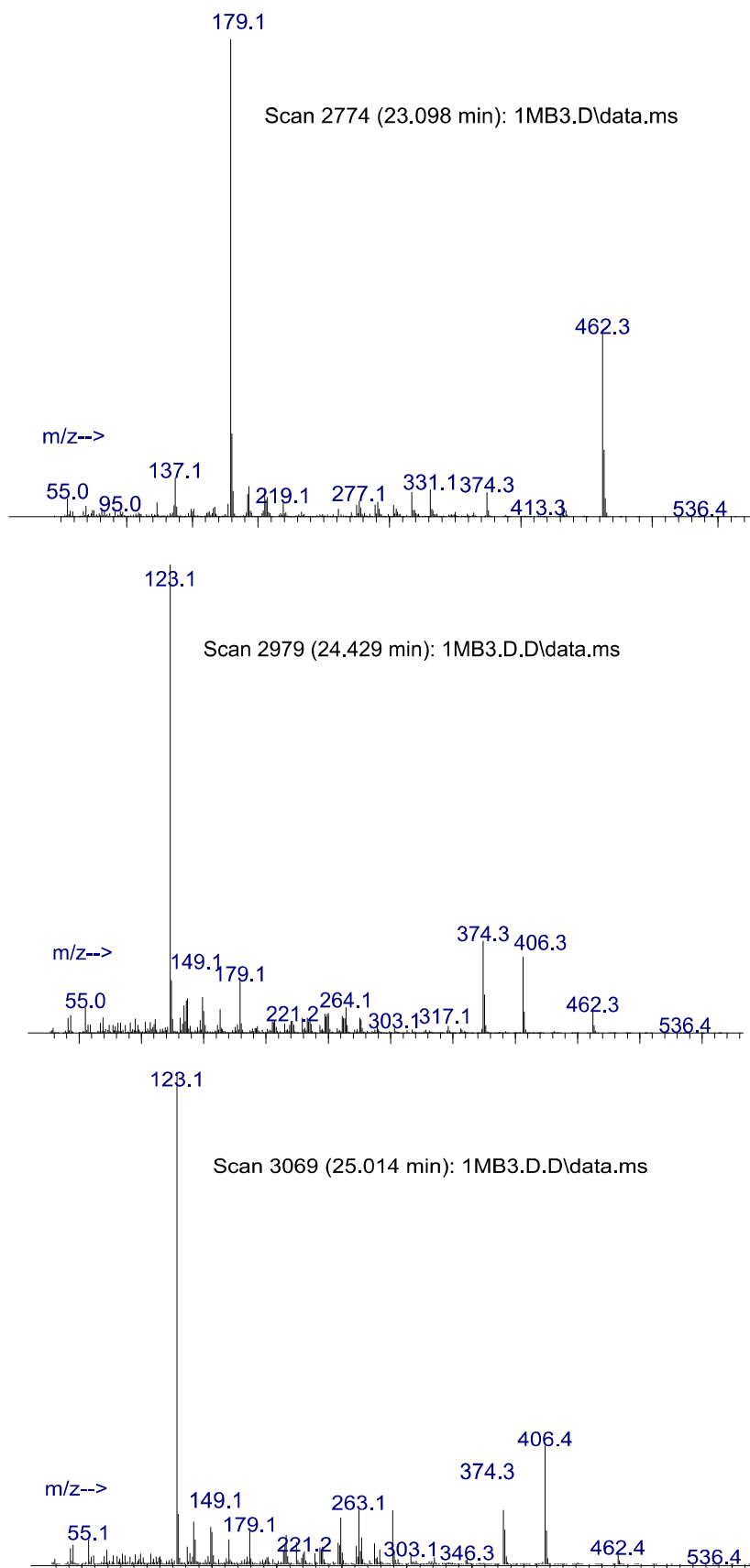


FIGURA 23: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 1MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS

A Figura 24 apresenta o cromatograma e os espectros de massa do produto derivado de oleato de metila e hidroquinona - 2MB3, onde foi possível observar dois picos com tempo de retenção muito próximos, o pico em 23,166 min mostra o íon molecular no espectro de massas de m/z 404 Da, enquanto o pico em 24,93 min possui o íon molecular m/z 406 Da, indicando a presença de mistura de produto, através do pico 23,16 min, em ambos o pico base m/z são iguais 123 Da para os dois picos, sugerindo se tratar de uma molécula que pode ter produto de oxidação da molécula com tempo de retenção 24,93 min.

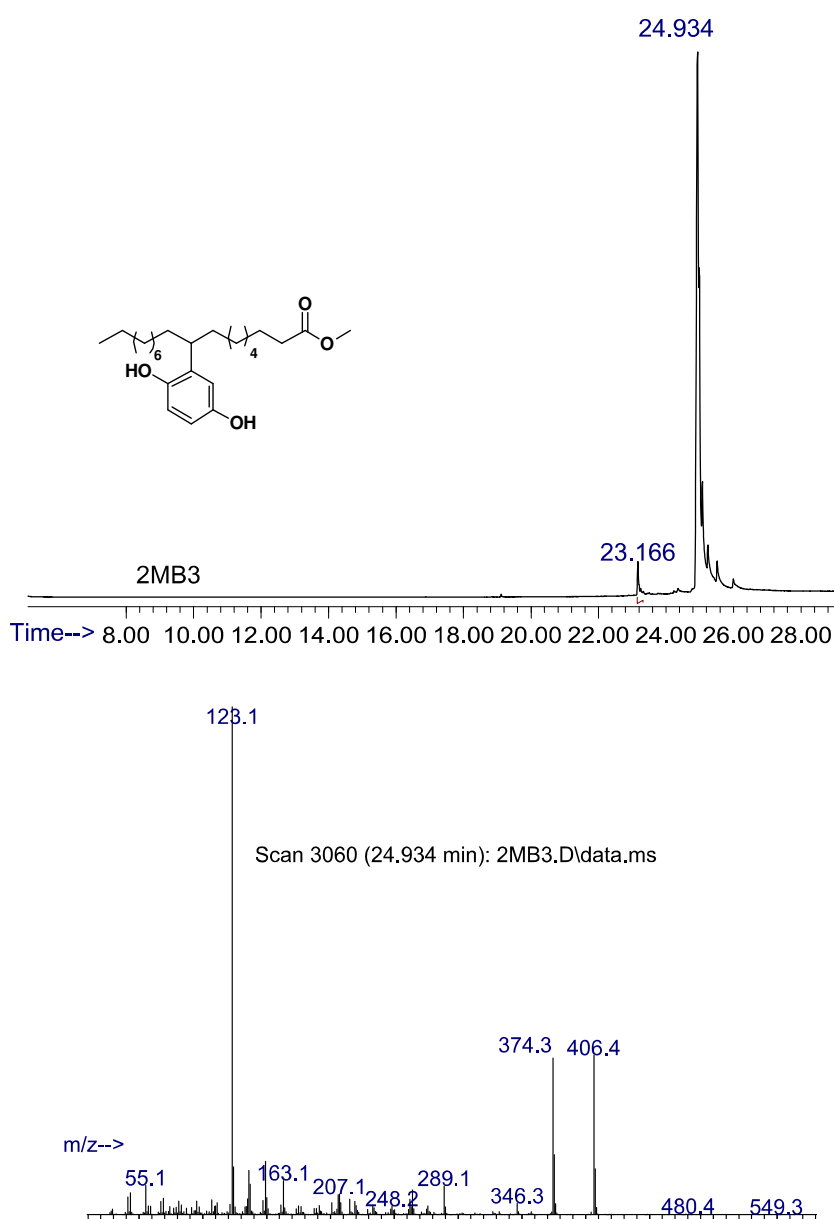
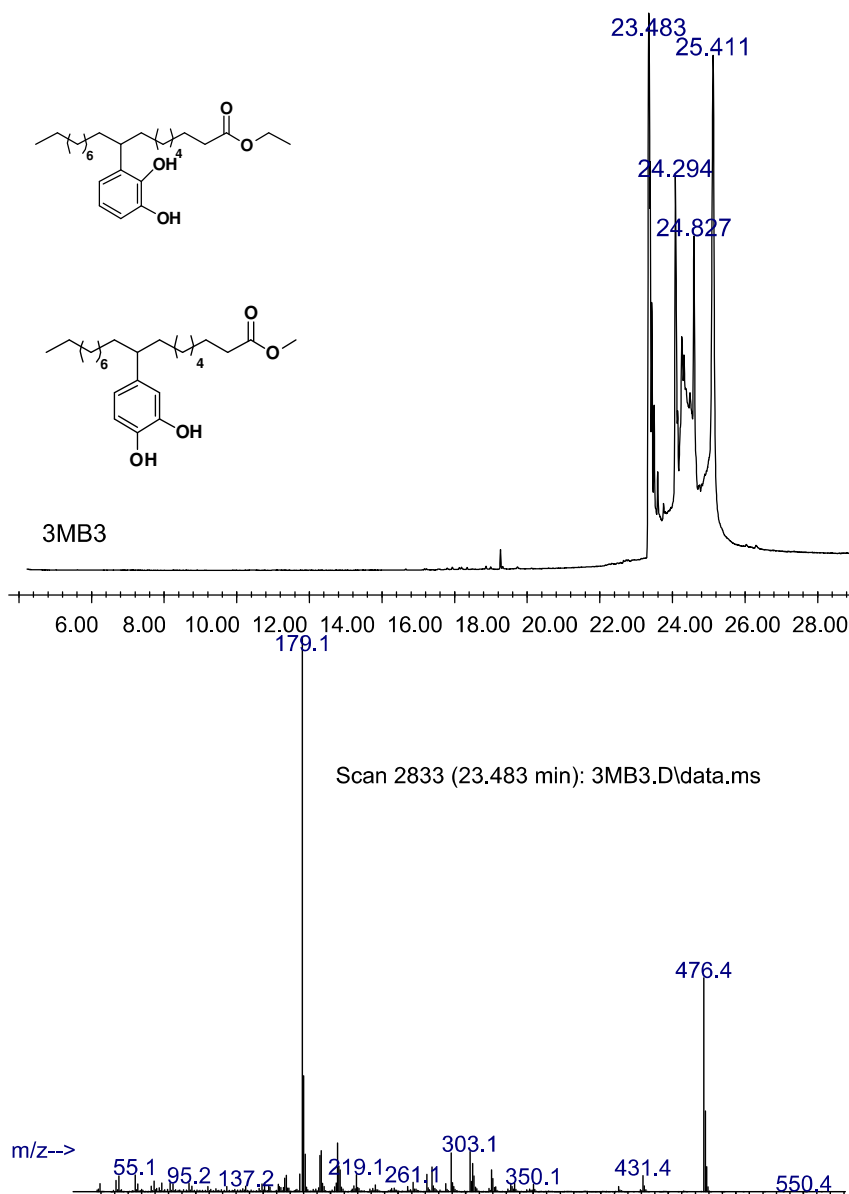


FIGURA 24: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 2MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS

A Figura 25 apresenta o cromatograma e os espectros de massa do produto derivado de oleato de metila e catecol - 3MB3, onde foi possível observar vários picos com tempos de retenção diferentes.

Os picos em 23,48 min, 24,29 min, 27,82 min e 25,41 min mostraram no espectro de massas o íon molecular m/z 476 Da, 492 Da, 492 Da e 420 Da respectivamente, os picos dos íons base são: 179 Da para os picos em 23,48 min e 24,29 min; 128 Da para os picos em 27,82 min e 25,41 min.

Com base nos tempos de retenção, foi possível constatar que se trata de uma mistura de compostos, dada pela entrada preferencial do catecol na posição 9 e 10 da cadeia alifática, e também pelos isômeros de posição no catecol.



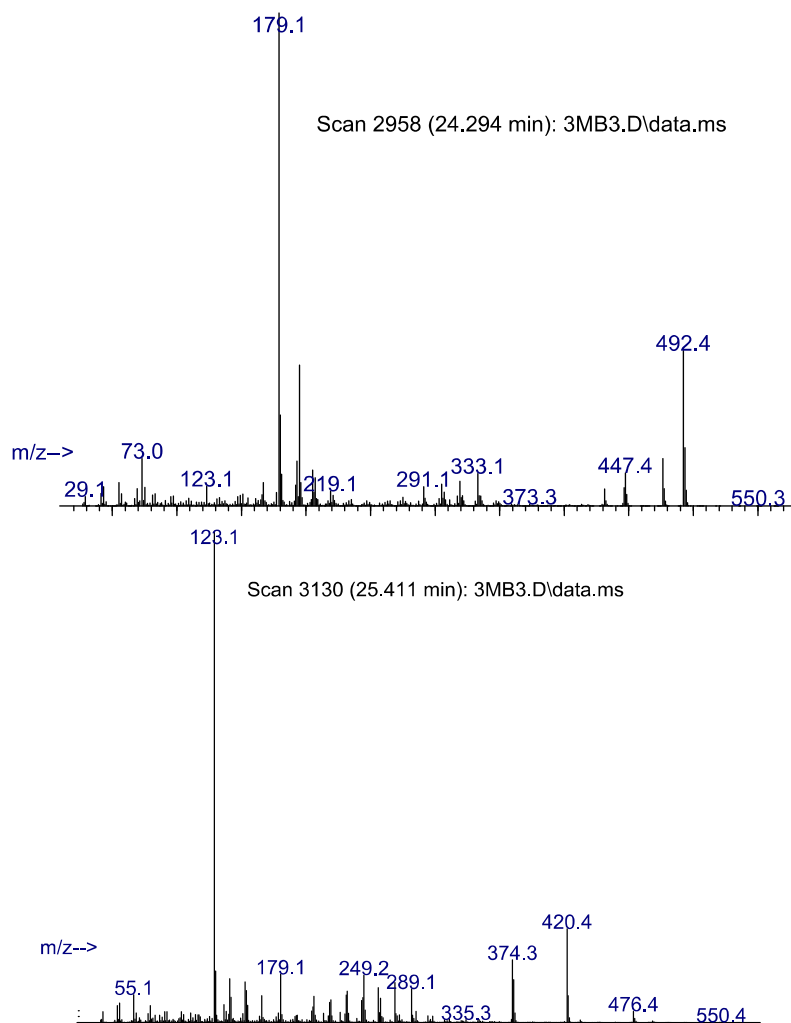


FIGURA 25: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 3MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DOS PICOS MAIS INTENSOS

A Figura 26 apresenta o cromatograma e os espectros de massa do produto derivado de oleato de etila e hidroquinona - 4MB3, onde foi possível observar um pico com tempo de retenção 25,462 min, que corresponde ao produto desejado com íon molecular m/z 420 Da.

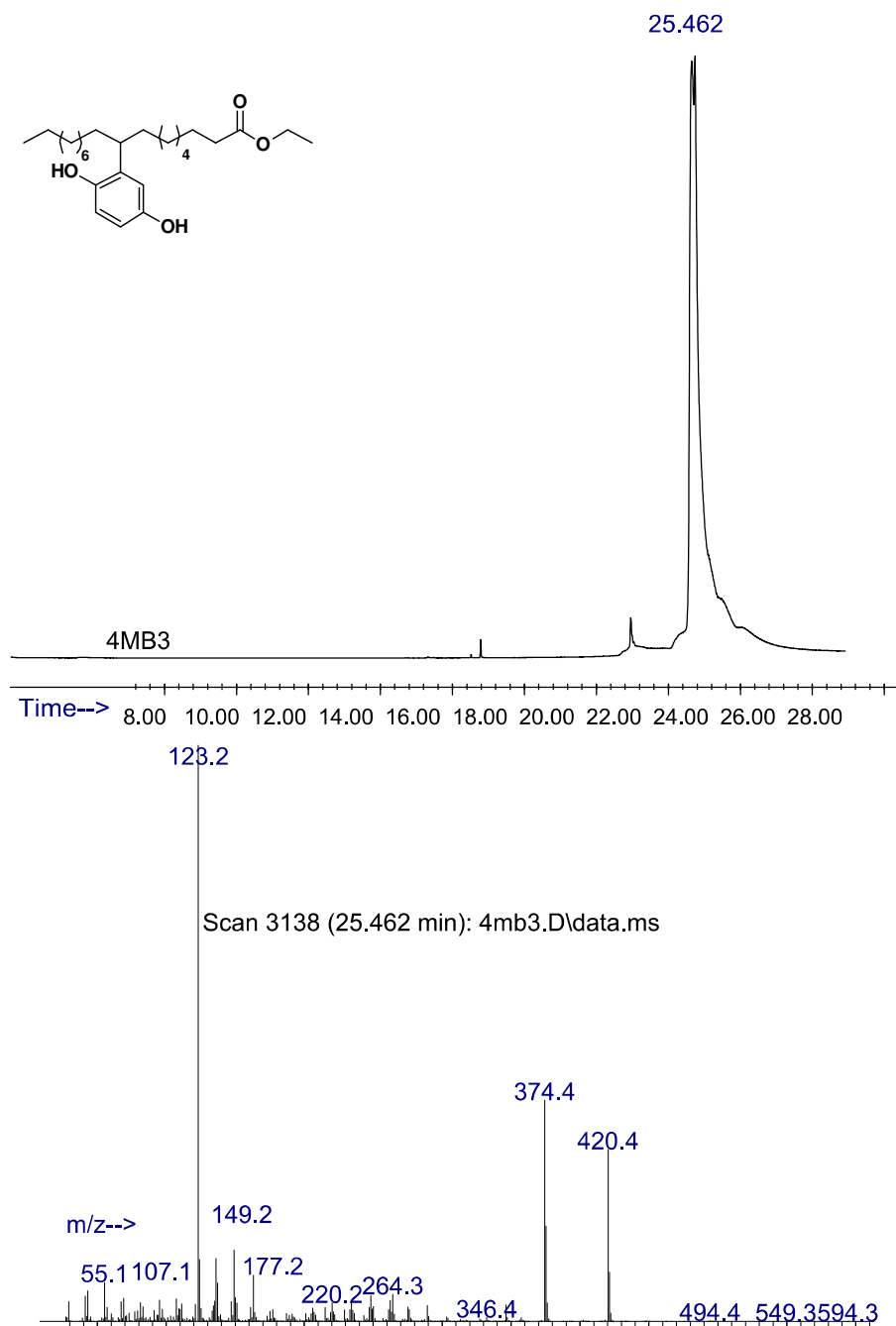


FIGURA 26: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 4MB3 E ESPECTROS DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO

As Figuras 27 e 28 apresentam os cromatogramas e os espectros de massa dos produtos derivados de hidroquinona e éster metílico de milho - 5MB3 e éster metílico de canola - 6MB3, onde foi possível observar um pico com tempo de retenção em 25,040 min (5MB3) e um pico em 24,969 min (6MB3) que apresentaram nos espectros de massa o íon molecular m/z 406 Da e o pico do íon base em 128 Da, em ambos os produtos.

Através da análise do espectro de massas de ambos os produtos derivados de biodiesel e hidroquinona foi possível observar que independente do tipo de biodiesel utilizado nas reações ocorre a obtenção do alquil-fenol com massa molar e fragmentações muito semelhantes.

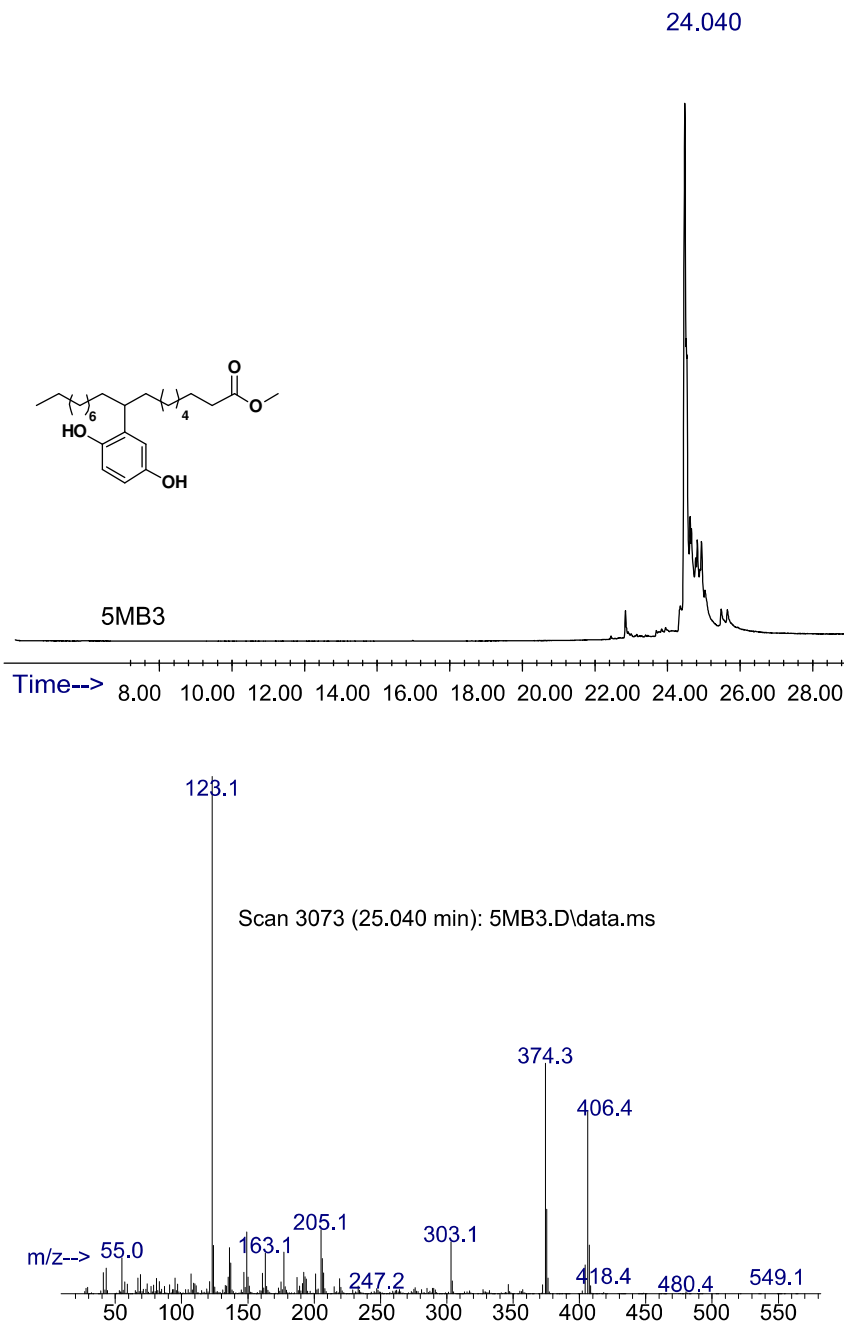


FIGURA 27: CROMATOGRAMA (GC) DO PRODUTO 5MB3 E ESPECTRO DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO

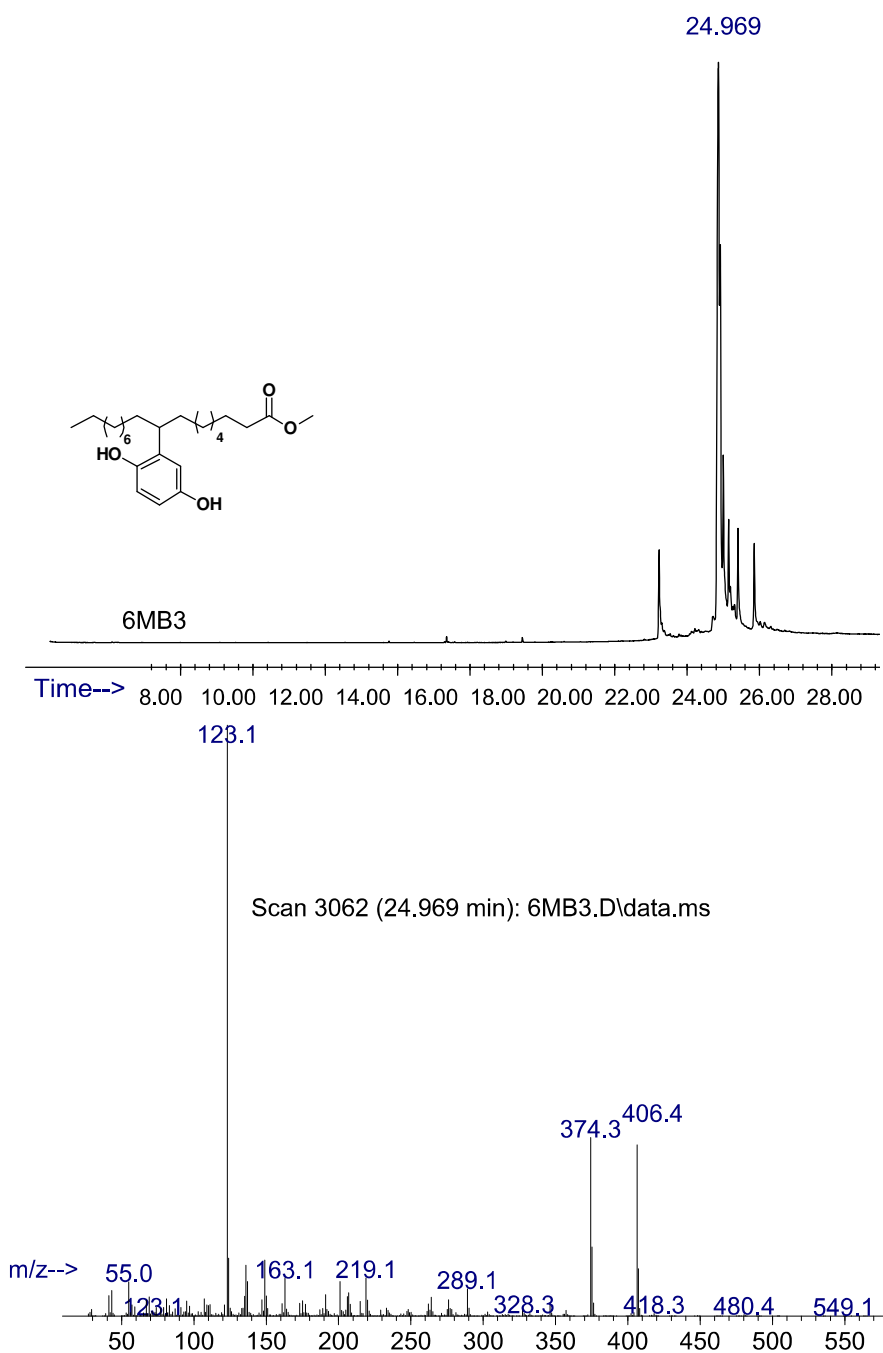


FIGURA 28: CROMATOGRAMA GASOSO (GC) DO PRODUTO 6MB3 E ESPECTRO DE MASSA (MS) DO PICO MAIS INTENSO.

4.2.5 Viscosidade e densidade

O índice de viscosidade é utilizado para determinar as mudanças na viscosidade de um líquido em diferentes temperaturas, devido a isso esse valor é muito importante para o fluxo de combustíveis.

Produtos de oxidação podem aumentar a viscosidade do biodiesel, no entanto a utilização de antioxidantes previne a oxidação de biodiesel, mantendo o biodiesel dentro da Resolução da ANP.

Foram realizadas análises de viscosidade e densidade do biodiesel de canola (Tabela 9) e de soja (Tabela 10), na ausência e na presença dos aditivos sintetizados neste Trabalho, com o objetivo de verificar a interferência dos aditivos nesses parâmetros estabelecidos pela Resolução da ANP. Os ensaios foram feitos na concentração de aditivos de 12 mmol kg^{-1} , corresponde a 2000 ppm de fenol livre, tendo como referência o TBHQ.

TABELA 8: INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES (12 mmol kg^{-1}) NA VISCOSIDADE E DENSIDADE DO BIODIESEL DE CANOLA.

	Viscosidade η (mPa·s)		Viscosidade ν (mm ² /s)		Densidade ρ (g/cm ³)	
	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C
EN14214				3,5-5,0	0,860-0,9	
Canola Biodiesel	7,392	3,929	8,367	4,540	0,883	0,865
1MB3	7,034	3,850	7,954	4,447	0,883	0,865
2MB3	6,845	3,686	7,767	4,269	0,881	0,863
3MB3	7,156	3,875	8,091	4,476	0,883	0,865
4MB3	7,169	3,891	8,112	4,495	0,883	0,867
5MB3	6,721	3,753	7,891	4,401	0,883	0,865
6MB3	6,851	3,732	7,752	4,311	0,883	0,865

TABELA 9: INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES (12 mmol kg^{-1}) NA VISCOSIDADE E DENSIDADE DO BIODIESEL DE SOJA.

	Viscosidade η (mPa·s)		Viscosidade ν (mm ² /s)		Densidade ρ (g/cm ³)	
	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C
EN14214				3,5-5,0	0,860-0,90	
Soja Biodiesel	6,452	3,492	7,2846	4,0247	0,8858	0,868
1MB3	6,792	3,732	7,659	4,296	0,8867	0,868
2MB3	6,597	3,588	7,439	4,1305	0,8867	0,869
3MB3	6,573	3,633	7,415	4,1842	0,8864	0,868
4MB3	6,851	3,598	7,725	4,1429	0,8868	0,868
5MB3	6,255	3,445	7,063	3,9712	0,8855	0,867
6MB3	7,128	3,859	8,0352	4,439	0,8875	0,869

Após as adições dos aditivos sintetizados, os dois tipos de biodiesel investigados, ainda se encontram dentro dos limites estabelecidos pela Resolução da ANP.

Os valores nas Tabelas 9 e 10 mostraram que a adição dos antioxidantes em $12 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2000 ppm de fenóis em relação ao TBHQ) não mostrou

mudanças significativas na viscosidade, nem na densidade para os dois tipos de biodiesel.

4.3 DESEMPENHO DOS ADITIVOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA, AVALIADO PELO MÉTODO RANCIMAT

O desempenho frente à estabilidade oxidativa dos aditivos comerciais, assim como os desenvolvidos nessa pesquisa, foi testado utilizando o equipamento da Metrohm 743 Rancimat em conformidade com a Norma EN 14112, onde a amostra foi aquecida até 111,5 °C em fluxo de ar constante numa vazão de 10 L h⁻¹.

O período de indução (IP) pode ser obtido pelo método Rancimat, onde é determinado pelo aumento da condutividade da água destilada. O tubo de reação contendo a amostra é aquecido e os produtos voláteis provenientes da oxidação da amostra são direcionados pelo fluxo de ar através de mangueiras, para o recipiente de medição que contém água destilada, que é constantemente monitorada, ao aumentar a condutividade da mesma é registrada pelo computador o IP da amostra.

De acordo com a Resolução da ANP, o biodiesel precisa apresentar uma estabilidade oxidativa mínima, expressa pelo período de indução (IP) igual ou superior a 8 horas, medido obrigatoriamente pelo Método Rancimat.

Os aditivos foram testados em biodiesel metílico de canola puro (IP = 4,52 h) e biodiesel metílico de soja puro (IP = 3,54 h), em concentrações de 30; 12; 6; 3; 1,5 mmol·kg⁻¹. Foi possível observar excelentes resultados frente à estabilidade oxidativa em ambos os biocombustíveis testados.

As Figuras 29 a 36 mostram a média das duplicatas das análises de estabilidade oxidativa, utilizando o equipamento Metrohm 743 Rancimat, em diferentes concentrações dos aditivos comerciais: catecol (CT), hidroquinona (HQ), e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e dos seis aditivos aqui sintetizados (1MB3, 2MB3, 3MB3, 4MB3, 5MB3 e 6MB3) em amostras de biodiesel de canola e biodiesel de soja.

Os aditivos fenólicos comerciais aqui utilizados (TBHQ, hidroquinona, catecol) possuem a solubilidade limitada em biodiesel necessitando a adição

de solventes (THF) para a solubilização. Se não forem adicionados solventes, os aditivos necessitam de mais de 3h, sob agitação, para a total solubilização em biodiesel. Os sintetizados nessa Tese são totalmente solúveis no biodiesel após a adição.

Em ambos os biocombustíveis, os aditivos comerciais mostraram comportamento semelhante para aumentar a estabilidade oxidativa, em diferentes concentrações. Entretanto, o que mais se destacou foi o TBHQ, sendo ativo em baixas concentrações $1,5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (250 ppm).

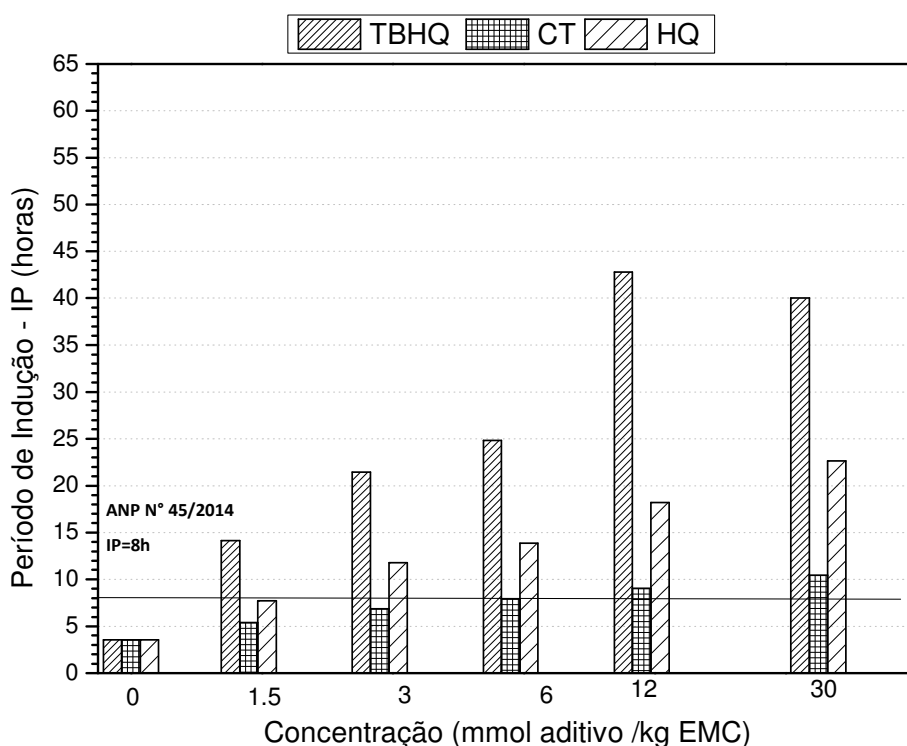


FIGURA 29: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES (TBHQ, CT, HQ) NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA (EMS)

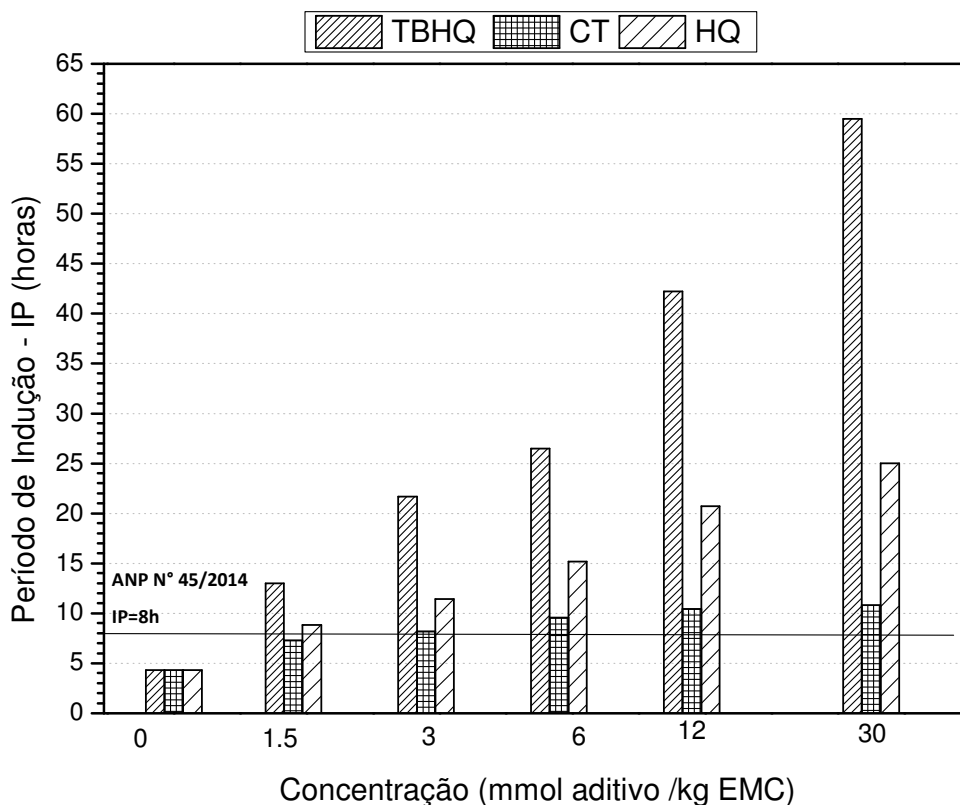


FIGURA 30: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES (TBHQ, CT, HQ) NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA (EMC).

Nas Figuras 31 a 36 são mostradas a atividade antioxidante dos aditivos derivados de ésteres de metila e etila modificados com catecol e hidroquinona. Estes aditivos quando adicionados, em diferentes concentrações ao biodiesel tanto de soja quanto de canola, foram imediatamente solúveis, mostrando uma grande vantagem em relação aos aditivos comerciais.

As Figuras 31 e 32 apresentam o comportamento do biodiesel de soja (Figura 31) e biodiesel de canola (Figura 32) na ausência e na presença dos aditivos: CT (catecol), 1MB3 (estearato de metila-catecol) e 3MB3 (estearato de etila-catecol) que foram adicionados em diferentes concentrações.

Dentre os aditivos que apresentam catecol em sua estrutura, o que mais se destacou frente à ação antioxidante para o biodiesel de soja foi o 1MB3, que com a adição de $30 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ aumentou o período de indução (IP) no biodiesel de soja de 3,5 h para 13,5 h, sendo eficientes até em baixas concentrações como, por exemplo, $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ onde o EMS-B100 alcançou uma estabilidade oxidativa de 9 h, se enquadrando à Resolução da ANP N° 45 (8 h).

O biodiesel de canola sem a adição de aditivo não se encontra dentro das especificações da Resolução da ANP N° 45 (8 h), dentre os aditivos o que mais se destacou foi o 3MB3, que com a adição de $12 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ aumentou o período de indução (IP) em EMC-B100 de 4 h para 11 h, sendo eficientes até em baixas concentrações, como $3 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ onde o EMC-B100 alcançou uma estabilidade oxidativa de 9 horas.

Quando os aditivos derivados de catecol foram adicionados ao biodiesel de canola e ao biodiesel de soja, apresentaram melhores resultados do que o catecol puro frente à estabilidade oxidativa. Uma justificativa para esse comportamento pode estar associada ao fato desses aditivos possuírem massa molar maior que a do catecol e polaridade parecida com a polaridade do biodiesel, o que os torna mais difíceis de serem arrastados pelo vapor gerado durante a análise por Rancimat, além de apresentarem uma maior solubilidade na matriz do biodiesel do que o catecol puro.

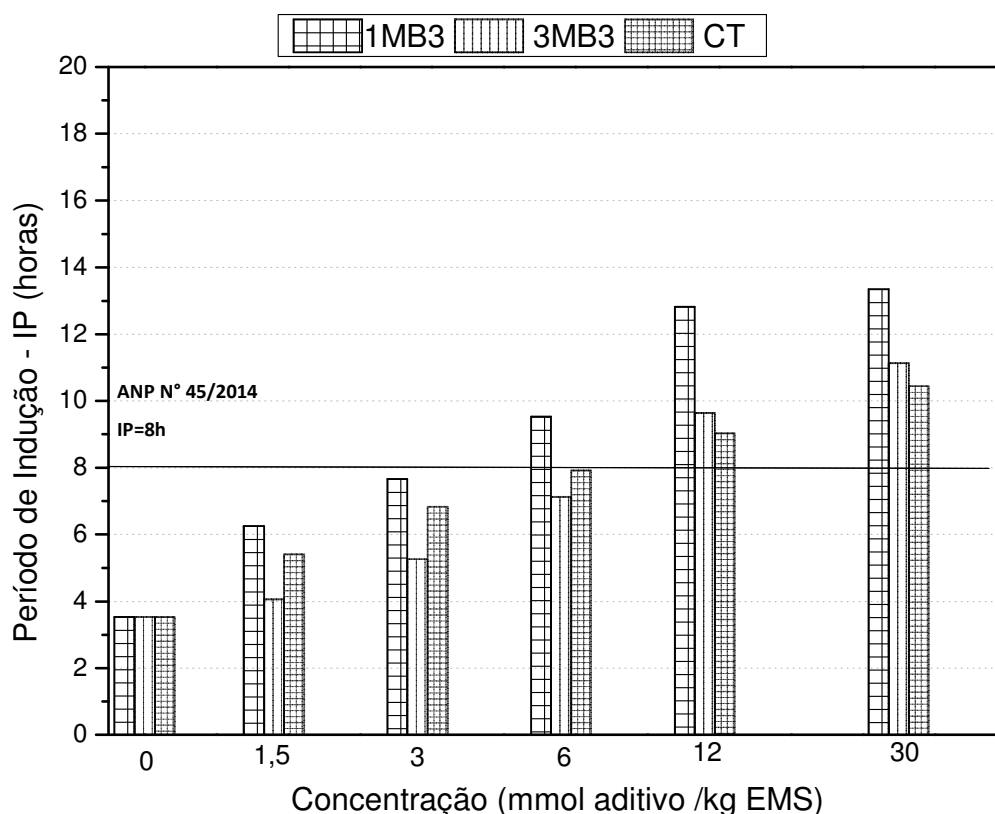


FIGURA 31: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADO (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE SOJA.

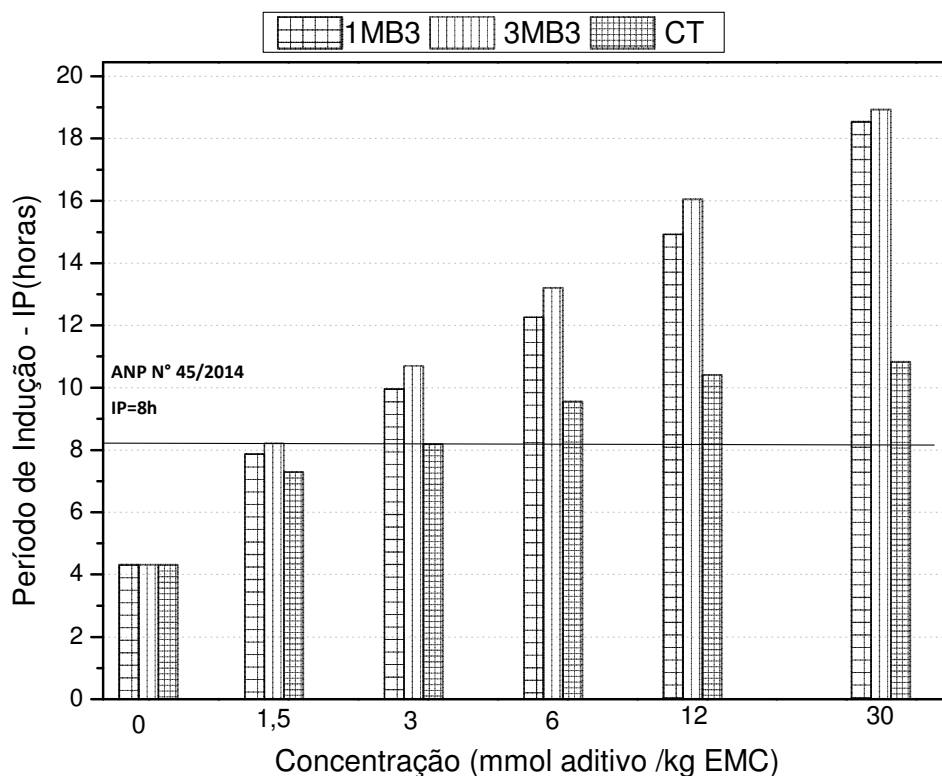


FIGURA 32: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADO (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE CANOLA.

As Figuras 33 a 36 apresentam o comportamento do biodiesel de soja (Figuras 33 e 35) e biodiesel de canola (Figuras 34 e 36) na ausência e na presença dos aditivos: HQ (hidroquinona), 2MB3 (estearato de metila-hidroquinona) e 4MB3 (estearato de etila-hidroquinona) que foram adicionados em diferentes concentrações.

Todos os aditivos que apresentam hidroquinona em suas estruturas (2MB3, 4MB3, 5MB3 e 6MB3) foram extremamente eficientes para a melhoria das propriedades oxidativas do biodiesel.

Para o biodiesel de soja os que mais se destacaram foram: 4MB3 e 6MB3, que com a adição de $30 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ aumentou o período de indução tanto em biodiesel de soja quanto em biodiesel de canola, sendo que em ambos o IP passou de 3,54 h para 35 h. A eficiência dos aditivos foi comprovada em baixas concentrações, como $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ onde os dois tipos de biodiesel alcançaram estabilidade oxidativa de 9 h, se enquadrando à Resolução da ANP N° 45 (IP ≥ 8 h).

Os aditivos desenvolvidos neste trabalho quando foram adicionados ao biodiesel de canola e ao biodiesel de soja, apresentaram melhores resultados do que o catecol e a hidroquinona puros frente à estabilidade oxidativa.

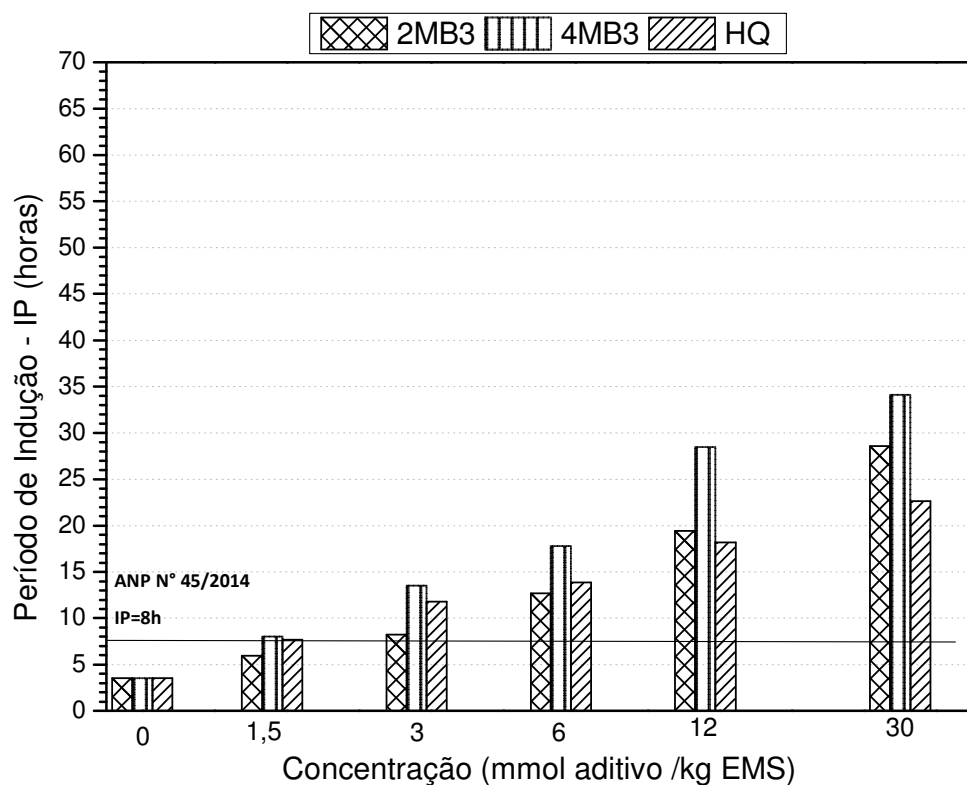


FIGURA 33: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (2MB3, 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.

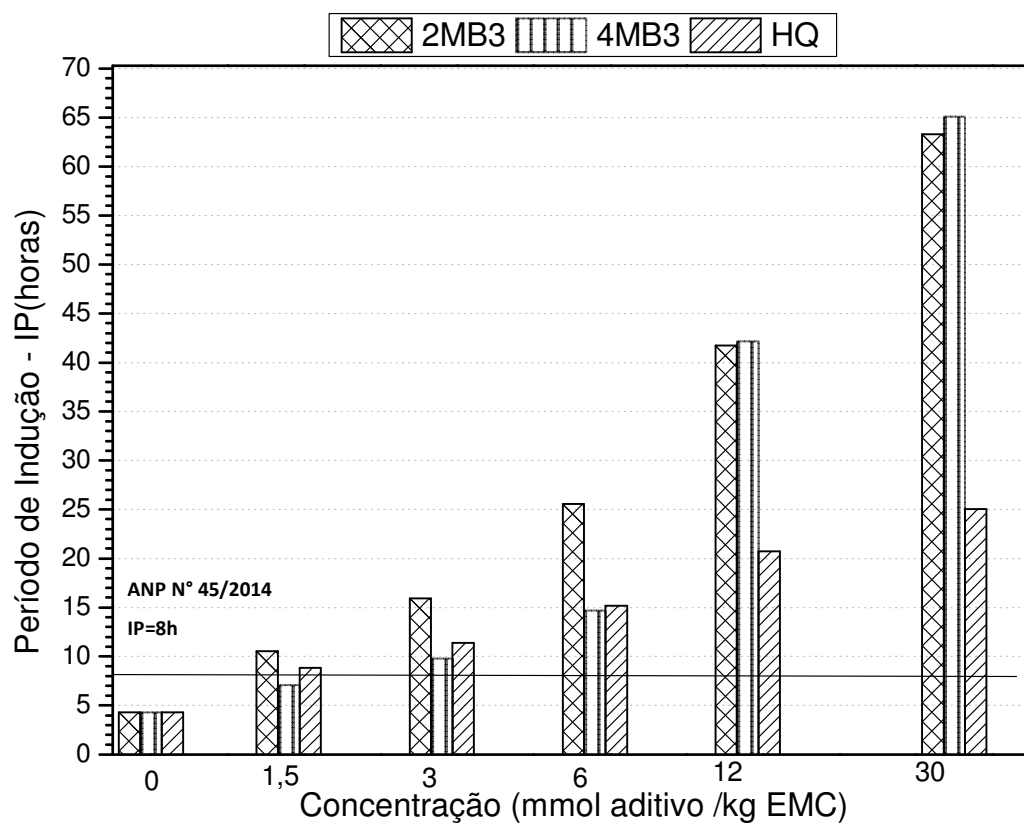


FIGURA 34: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (2MB3, 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE CANOLA.

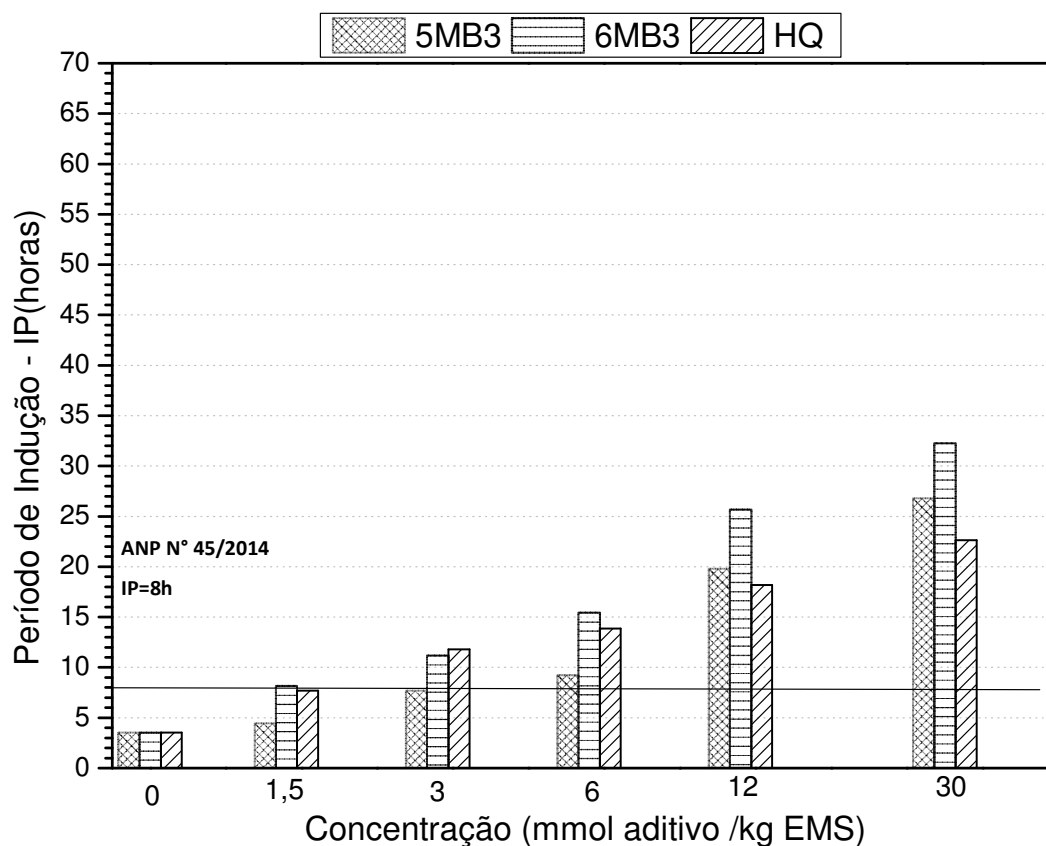


FIGURA 35: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE SOJA.

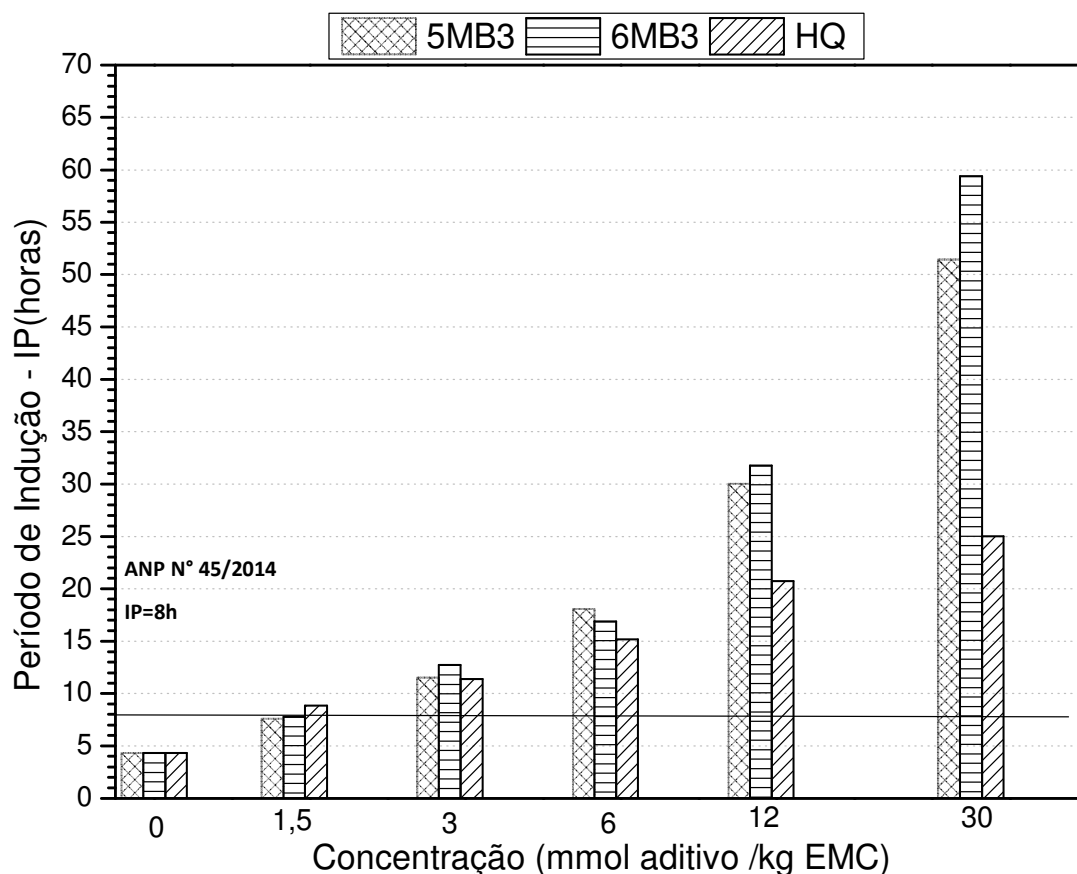


FIGURA 36: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA

Todos os aditivos sintetizados neste trabalho foram muito eficientes, pois melhoraram a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico, tanto proveniente da soja quanto de canola, quando os mesmos são avaliados pelo método Rancimat.

Esses aditivos são mais vantajosos do que os comerciais por serem solúveis na matriz dos dois tipos de biodiesel utilizados, além de serem sintetizados a partir da matéria-prima presente no biodiesel e apresentarem baixa volatilidade.

Os aditivos que mais se destacaram foram aqueles que continham hidroquinona em suas estruturas, sendo que se pode estabelecer uma ordem de eficiência para os dois tipos de biodiesel aqui utilizados. A eficiência de todos os aditivos testados com relação à estabilidade à oxidação pode ser ordenada como: 6MB3 > 5MB3 > 4MB3 = 2MB3 > hidroquinona > 3MB3 = 1 MB3 > catecol.

Neste trabalho de estabilidade à oxidação foi possível constatar que a relação estrutura atividade está diretamente relacionada à posição do grupamento hidroxila no anel aromático, uma vez que, por efeito de ressonância ocorre facilidade em doar prótons para que a formação de radicais seja inibida. Outro fator importante se refere à volatilidade do antioxidante, pois quanto menos volátil mais tempo o aditivo permanece em solução. Por não se perder nos primeiros estágios do aquecimento fornecido pelo método Rancimat, os aditivos imobilizados apresentam melhor atividade frente à estabilidade oxidativa. ^[56]

4.4 DESEMPENHO DOS ADITIVOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA AVALIADO PELO MÉTODO PETROOXY

PetroOxy é um método rápido, fácil e com boa reprodutibilidade, além de ser um método alternativo para a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel. As condições de análise do PetroOxy simulam o mecanismo de envelhecimento mais rápido em relação ao método Rancimat, pois neste a pressão interna diminui gradualmente à medida que o oxigênio é consumido durante o processo oxidativo.

Os resultados de oxidação no método PetroOxy incluem todos os produtos de oxidação voláteis e não voláteis, por ser realizado sob pressão não ocorre perda do aditivo por volatilização durante o aquecimento, o que pode ocorrer no Rancimat, proporcionando deste modo uma análise mais detalhada sobre o comportamento dos aditivos em relação à estabilidade à oxidação da amostra.

Devido a isso não se pode comparar os dois métodos, pois as análises são de momentos distintos dos processos oxidativos. As análises no equipamento PetroOxy, foram realizadas de acordo com a norma EN 16091.

As Figuras 37 a 40 mostram o efeito dos antioxidantes comerciais e os sintetizados neste Trabalho, frente à estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e de canola, utilizando o equipamento PetroOxy.

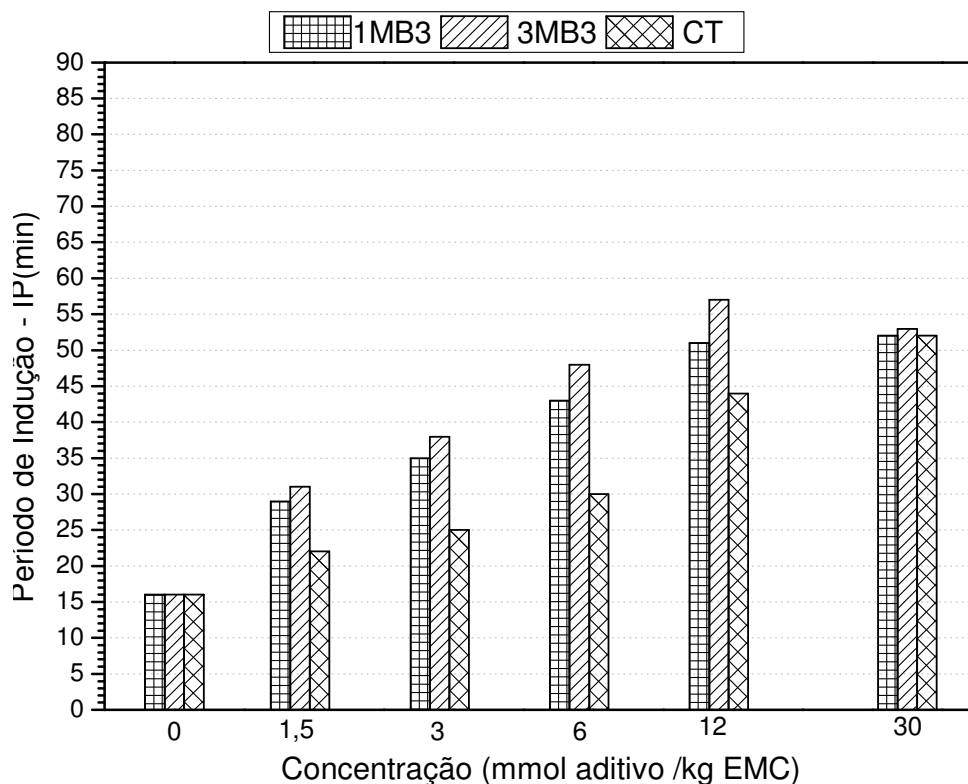


FIGURA 37: EFEITO DO ANTIOXIDANTE CATECOL LIVRE (CT) E IMOBILIZADOS (1MB3, 3MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY

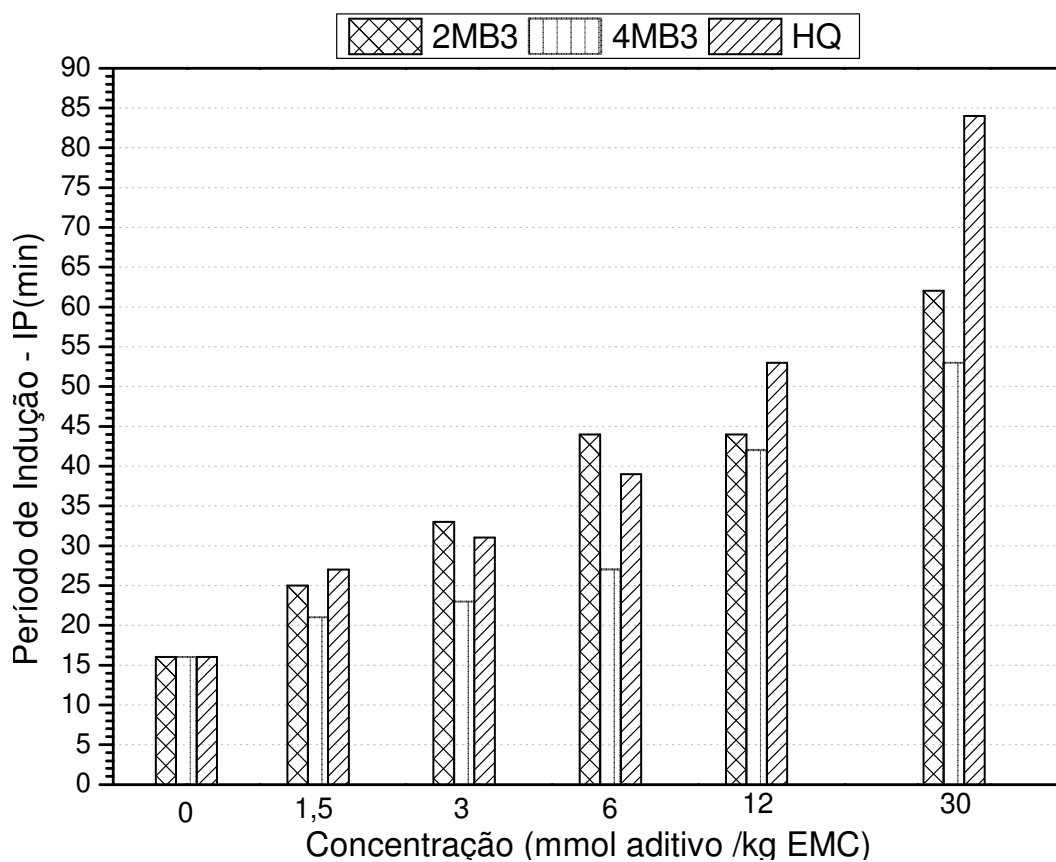


FIGURA 38: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRE (HQ) E IMOBILIZADOS (2MB3 e 4MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY

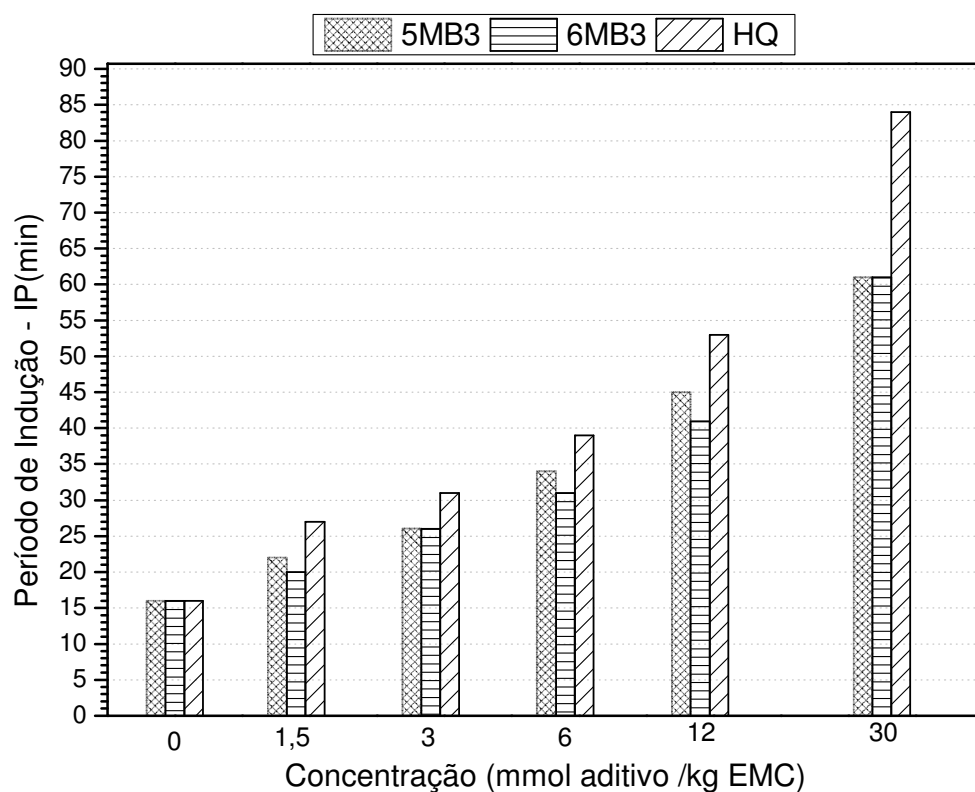


FIGURA 39: EFEITO DO ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA LIVRE (HQ) E IMOBILIZADO (5MB3, 6MB3) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY

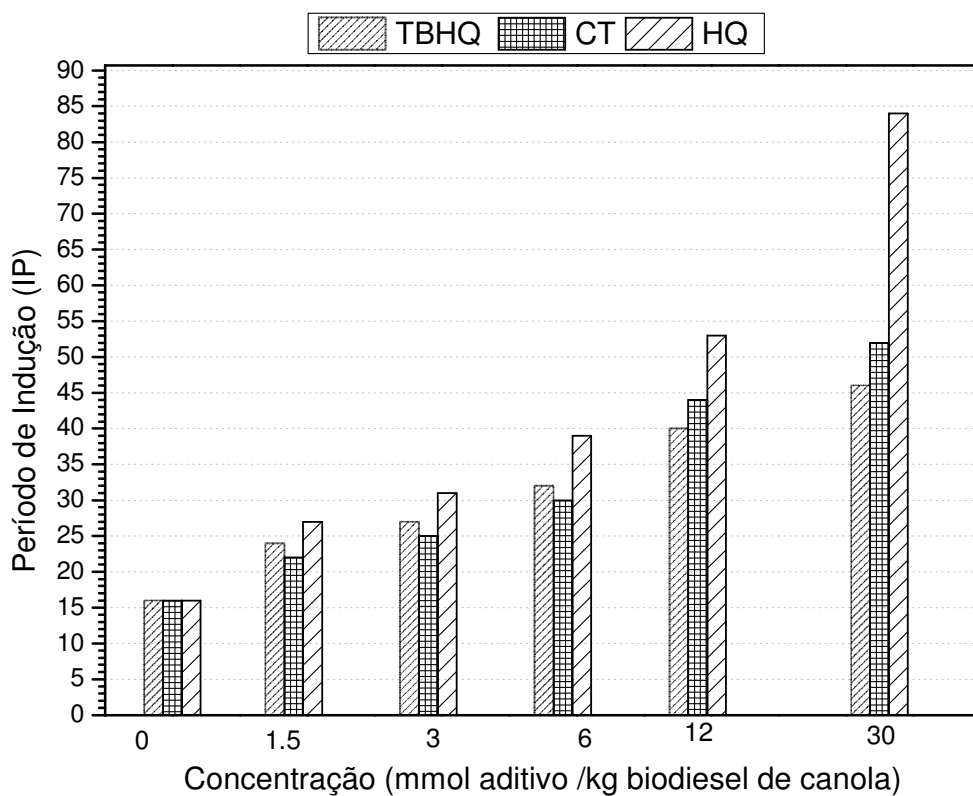


FIGURA 40: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES LIVRES TERC-BUTIL-HIDROQUINONA, CATECOL E HIDROQUINONA (TBHQ, CT, HQ) SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE CANOLA, PELO MÉTODO PETROXY

A estabilidade oxidativa utilizando o PetroOxy foi avaliada somente para o biodiesel de canola devido à disponibilidade do equipamento por tempo limitado, durante a realização do trabalho em Graz, impossibilitando as análises com o biodiesel de soja.

Com a adição de catecol e hidroquinona a estabilidade oxidativa foi maior que utilizando TBHQ que é amplamente utilizado e conhecido na literatura por ser um bom antioxidante. Isso se deve à diferença de mecanismos frente à oxidação entre o Rancimat e o PetroOxy.

As análises de PetroOxy mostraram que os aditivos sintetizados neste trabalho são mais eficientes em baixas concentrações do que em altas concentrações, sendo mais eficientes que os comerciais. Onde os aditivos que continham catecol em sua estrutura foram os que proporcionaram melhor estabilidade oxidativa, sendo ativos em altas e baixas concentrações.

Foi possível observar que os aditivos que continham catecol imobilizado em sua estrutura foram os que proporcionaram melhor estabilidade oxidativa, sendo ativos em altas e baixas concentrações. Como exemplo, $6 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de aditivo adicionados ao biodiesel de canola promoveu o aumento do período de indução de 16 min para 43 min.

A adição de $6 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de 3MB3 ao biodiesel de canola promoveu um aumento do período de indução (IP) de 16min para 43min, e catecol na mesma concentração molar aumentou o IP para 30 min. Sendo assim foi possível notar que o aditivo que possui catecol ligado à molécula de oleato mostra uma estabilidade melhor do que o catecol puro.

Sendo assim, a atividade dos aditivos (na concentração de $12 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) avaliada através do equipamento PetroOxy segue a seguinte ordem: $3\text{MB3} > 1\text{MB3} > \text{HQ} > 2\text{MB3} = 5\text{MB3} > 4\text{MB3} = 6\text{MB3} > \text{CT} > \text{TBHQ}$.

Pode-se concluir que, os aditivos antioxidantes sintetizados nessa Tese são eficientes, quando testados em ambos os métodos utilizados para a avaliação da estabilidade oxidativa.

O mecanismo de oxidação em ambos os testes aqui utilizados é bastante diferenciado, pois no Rancimat os produtos mais voláteis são arrastados através do arraste de vapor (causado pelo aquecimento e fluxo de ar

constante) para fora do meio reacional, prevenindo as reações consecutivas e paralelas.

No equipamento PetroOxy os produtos voláteis permanecem na célula, na fase gasosa, e podem atuar no processo de oxidação pela reação com os produtos de decomposição do biodiesel e com o próprio antioxidante ou, apenas, pelo aumento da pressão que eles provocam.

Pode-se concluir com isso, que os aditivos são eficientes, quando testados em ambos os métodos utilizados para a avaliação da estabilidade oxidativa e que em Rancimat o ideal é que o aditivo seja pouco volátil, ou seja, tenha alta massa molar. Utilizando PetroOxy o aditivo pode ter massa molar menor e pode ser volátil, pois o método não afeta a eficiência.

4.5 SÍNTESE DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS

Ésteres poliméricos derivados de acrilatos de alquila vêm sendo estudados no nosso grupo de pesquisa – LEQUIPE, e têm-se mostrado eficientes durante a utilização como depressores do ponto de fluidez (DPP) em biodiesel e derivados de petróleo.

Apesar dos resultados satisfatórios, é conhecido na literatura que não existe um aditivo universal capaz de ser ativo em diferentes tipos de óleo, pois a composição química dos óleos está diretamente relacionada com a atividade do aditivo.

Com o escopo de obter aditivos bifuncionais que combine as características estruturais responsáveis pela ação anticongelante e antioxidante em uma mesma matriz polimérica foi proposto nessa Tese, a síntese do acrilato de oleíla com posterior copolimerização com acrilatos de alquila previamente investigados no LEQUIPE ^[87, 98, 99] que trouxeram uma boa resposta como aditivos anticongelantes. De forma complementar, a homopolimerização do acrilato de oleíla também foi estudada.

4.5.1 Síntese do monômero acrilato de oleíla

A metodologia desenvolvida para a síntese do acrilato de oleíla foi baseada no procedimento descrito por Wu (2012) ^[86] que, devidamente adaptada para a síntese do acrilato de oleíla, foi bem sucedida, dando origem a um líquido incolor e com bom rendimento (95%).

A Figura 41 mostra o espectro de FTIR do acrilato de oleíla, no qual foi possível observar a formação do produto livre de álcool oleico e ácido acrílico, pois o espectro obtido apresenta estiramentos de carbonila de éster (RO-C=O ; 1728 cm^{-1}), bandas de estiramento de carbonos vinílicos - C-sp^2 (C=C , 1635 cm^{-1}), vibrações de estiramentos carbono-oxigênio com ligações simples (C-O , 1195 cm^{-1}), estiramento carbono-carbono (C-C , 963 cm^{-1}), movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos metilênicos em uma cadeia aberta longa (CH_2 , 728 cm^{-1}).

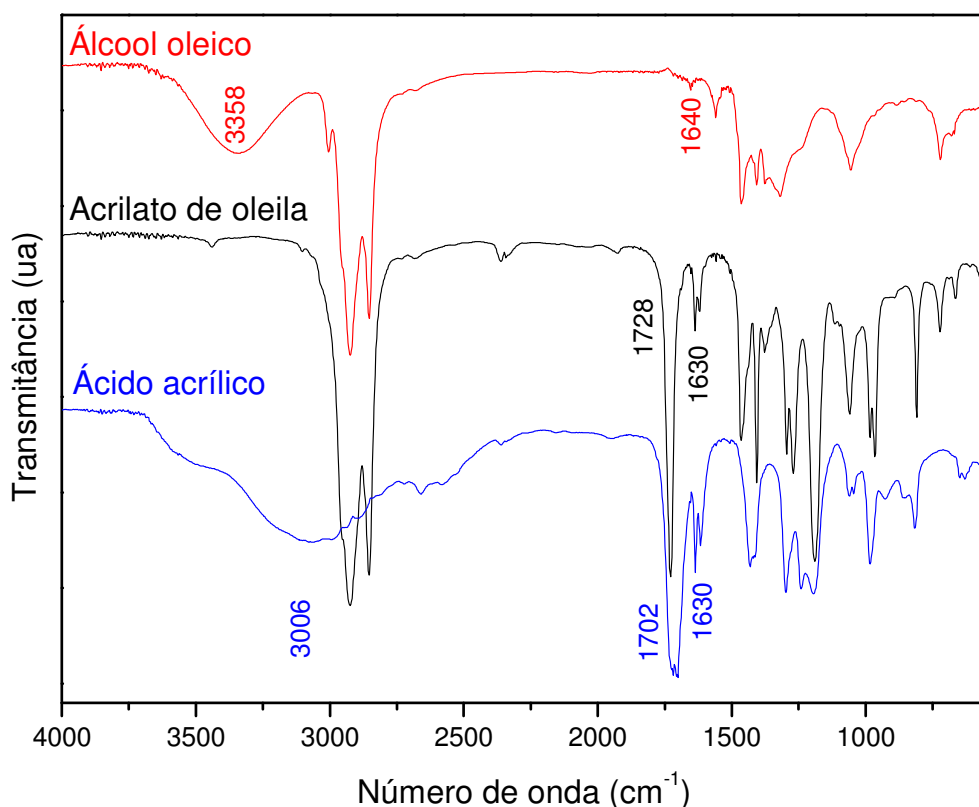


FIGURA 41: ESPECTRO FTIR DO ACRILATO DE OLEÍLA E DO ÁLCOOL OLEICO

A Figura 42 mostra o espectro de ^1H NMR do acrilato de oleíla, onde foi possível observar dois duplos dubletos referentes aos hidrogênios olefínicos ligados ao carbono primário ($\text{H}_2\text{C=CH-}$); um com deslocamento em 6,44 ppm

com constante de acoplamento (J) de 17,1 e 1,8 Hz e o outro em 5,82 ppm com constante de acoplamento (J) de 10,3 e 1,7 Hz, assim como a presença de um duplo dubleto em 6,14 ppm para o hidrogênio olefínico ligado ao carbono secundário ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) com constante de acoplamento (J) de 17,3 e 10,3 Hz.

Os hidrogênios dos carbonos vinílicos ($\text{C-sp}^2 \text{ HC}=\text{CH}_2$) no meio da cadeia formando um duplo quarteto com deslocamentos 5,40 ppm e 5,43 ppm; um tripleto referente aos hidrogênios metilênicos ligados ao oxigênio do éster ($-\text{O}-\text{CH}_2-$, 4,18 ppm); sinais referentes aos hidrogênios metilênicos do resto da cadeia C-sp^3 ($-\text{CH}_2$, 2,01 – 1,29 ppm) e um tripleto referente aos hidrogênios da metila terminal ($-\text{CH}_3$, 0,89 ppm).

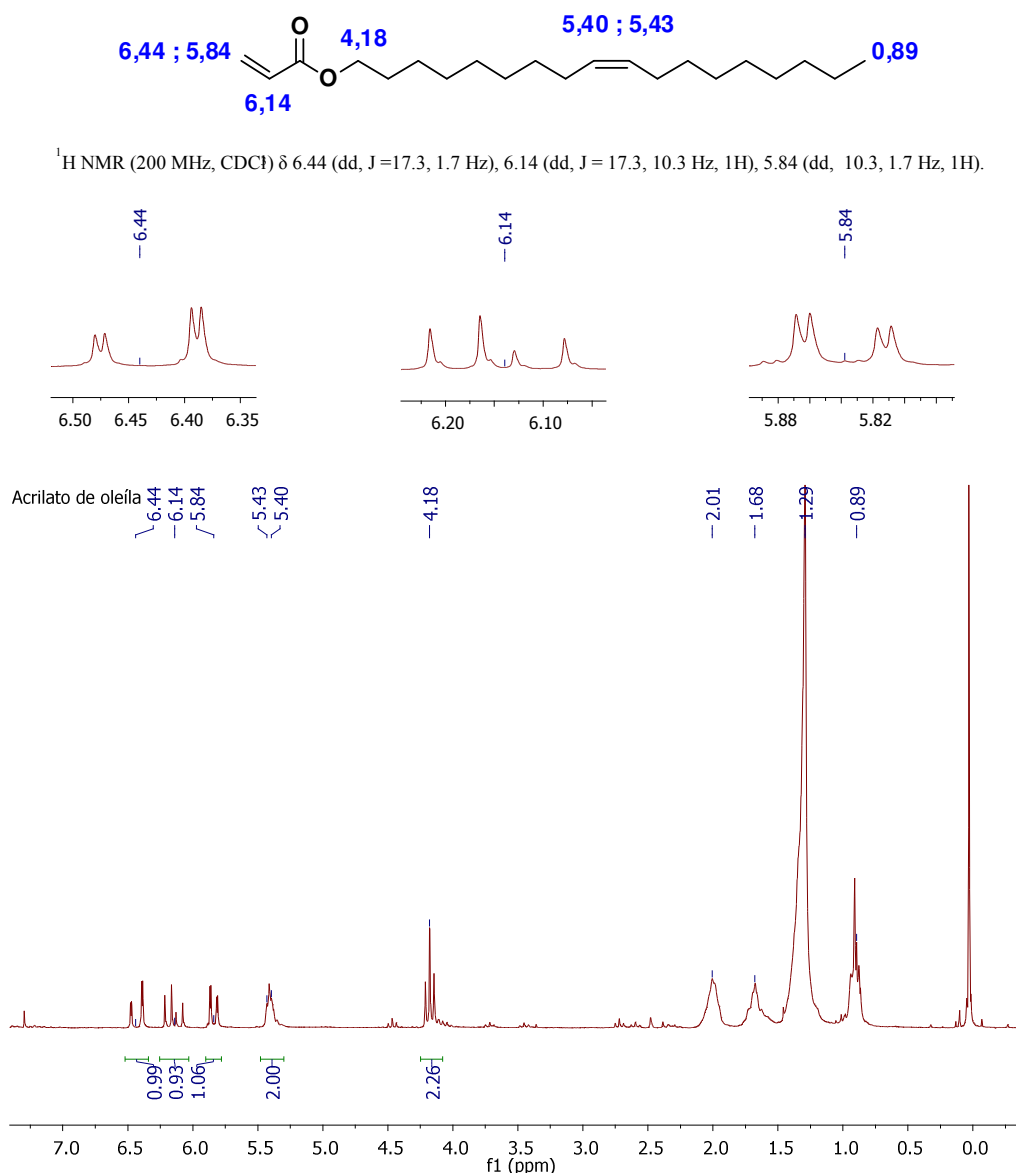


FIGURA 42: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO ACRILATO DE OLEILA

A Figura 43 mostra o espectro de ^{13}C NMR, foi possível observar sinal de carbonila de éster (166,3 ppm), carbono oximetilênico ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$, 64,7 ppm), carbonos metilênicos ($-\text{CH}_2-$, 32,0 a 22,6 ppm) do grupamento alquila, sinais de $\text{C}-\text{sp}^2$ olefínicos ($\text{C}=\text{C}$, 130,0 e 128,7 ppm) e sinal referente ao grupamento metila terminal (CH_3 , 14,4 ppm).

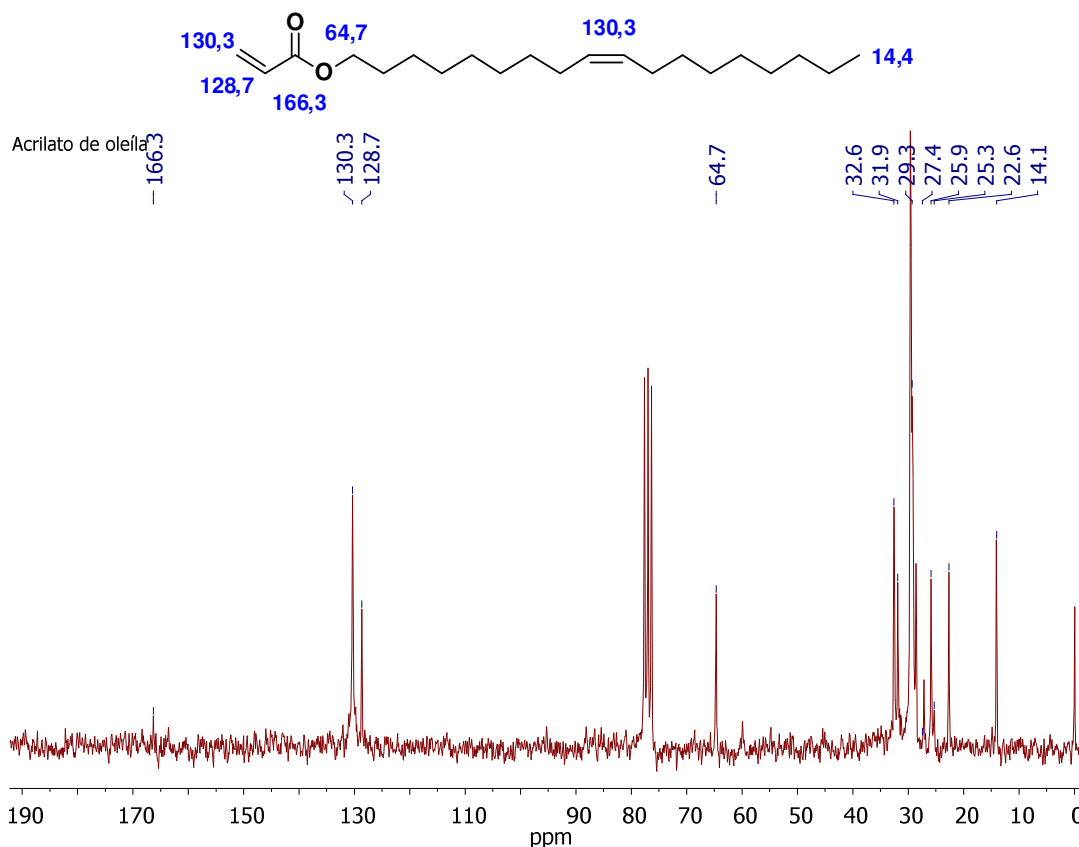


FIGURA 43: ESPECTRO DE ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) DO ACRILATO DE OLEÍLA

4.5.2 Síntese dos compostos poliméricos

A metodologia desenvolvida por Muniz-Wypych (2012) ^[100] utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador da polimerização vinílica, uma técnica simples e de baixo custo, se mostrou eficiente para a síntese dos polímeros.

Os produtos foram obtidos por homopolimerização de monômeros acrílicos onde o acrilato de oleíla foi sintetizado pelo grupo de pesquisa LEQUIPE e o acrilato de dodecila foi obtido comercialmente.

O homopolímero PA18I - poli(acrilato de oleíla) foi obtido com rendimentos em torno de 60%, um produto gelatinoso com coloração

levemente amarela e PA12 – poli(acrilato de dodecila) foi obtido com rendimentos em torno de 90%, produto gelatinoso e incolor, sendo que a formação pode ser confirmada nos espectros de FTIR.

Os espectros de FTIR (Figura 44) mostram os monômeros (A18I e A12), homopolímeros (PA18I e PA12) e o copolímero (PA12A18I).

Nos espectros dos monômeros foi possível observar, dentre outras bandas, a presença de estiramentos $C-sp^2$ ($C=C$, 1625 cm^{-1}) presentes nos monômeros e ausentes nos polímeros; embora os derivados de acrilato de oleíla tenham $C-sp^2$ em suas estruturas, esses não são pronunciados no espectro de FTIR nem mesmo quando se tem somente o álcool oleico, sendo assim o estiramento em 1625 cm^{-1} é referente ao estiramento de $C-sp^2$ de dupla conjugada a carbonila e não aos $C-sp^2$ presentes no meio da cadeia dos derivados de acrilato de oleíla.

Estiramento $C-H-sp^3$ intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas ($C-H$, 2922 cm^{-1}); presença da carbonila de éster ($RO-C=O$, 1725 cm^{-1}), passando de conjugada nos monômeros para isolada nos polímeros, porém se mantém no mesmo número de onda.

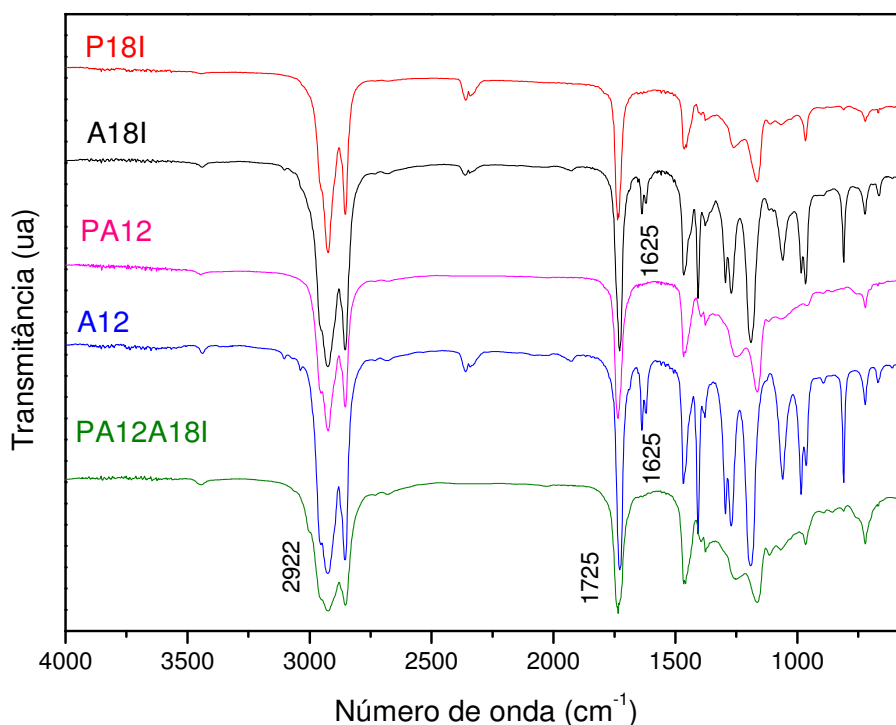


FIGURA 44: ESPECTROS DE FTIR DOS MONÔMEROS: A18I (ACRILATO DE OLEÍLA), A12 (ACRILATO DE DODECILA), DOS HOMOPOLÍMEROS: PA18I – POLI(ACRILATO DE OLEÍLA), PA12 – POLI(ACRILATO DE DODECILA) E DO COPOLÍMERO PA12A18I – POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE OLEÍLA).

Através da análise dos espectros de ^1H NMR do PA12 – poli(acrilato de dodecila) (Figuras 45) e do PA18I – poli(acrilato de oleíla) (Figura 46), foi possível confirmar a formação dos produtos poliméricos, principalmente devido à presença de um hidrogênio metínico (HC-R ; 2,30 ppm) que faz parte do esqueleto polimérico dos acrilatos. Outros sinais importantes podem ser destacados: os hidrogênios oximetilênicos ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$; 4,02 ppm) e os hidrogênios das metilas terminais ($-\text{CH}_3$; 0,89 ppm). A ausência de hidrogênios olefínicos (HC=CH ; 6,44-5,84 ppm) confirma a polimerização em ambos os espectros.

A Figura 46 mostra o espectro de ^1H NMR do PA18I e foi possível observar a presença de hidrogênios do carbono vinílico (HC=CH , 5,40 e 5,36 ppm), mostrando que a ligação dupla do C9 do grupo oleíla não foi afetada, como era desejado.

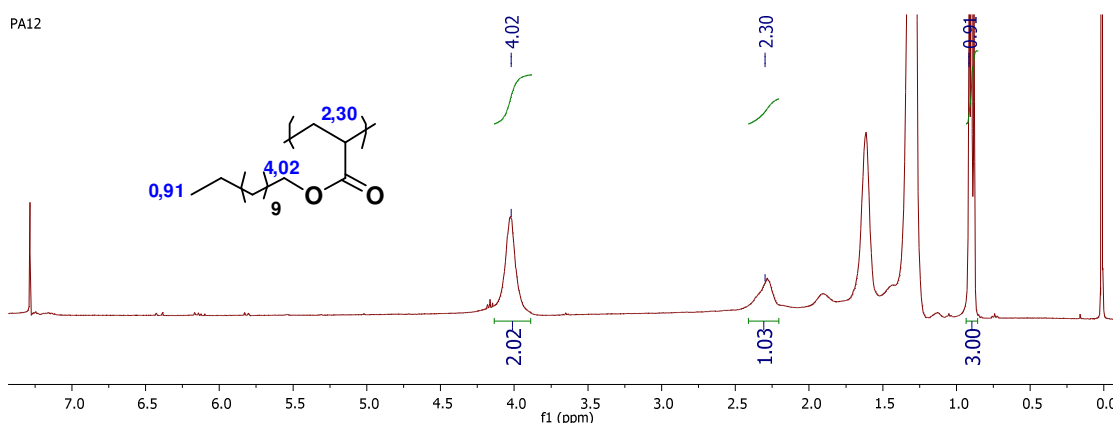


FIGURA 45: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE DODECILA)

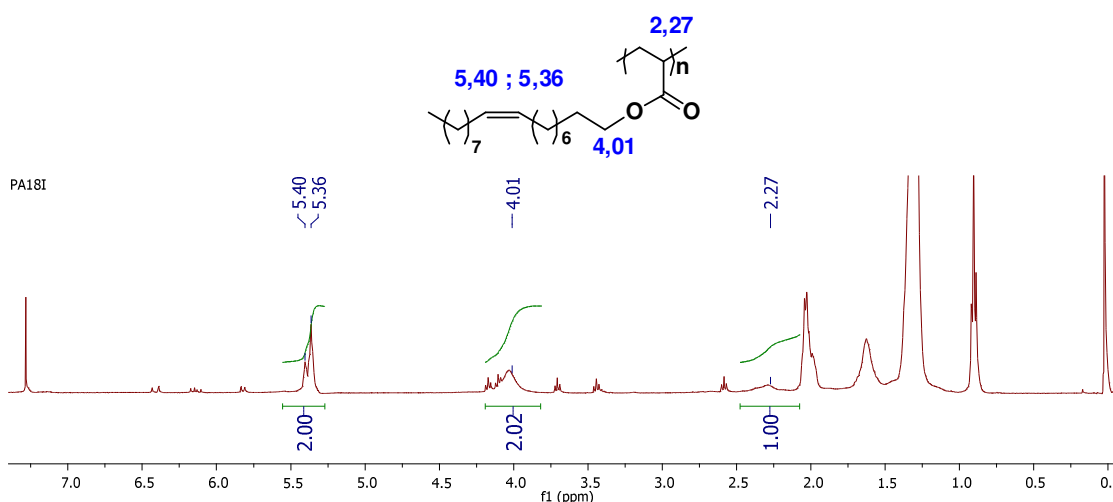


FIGURA 46: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA)

4.5.3 Síntese dos aditivos poliméricos antioxidantes por modificação química dos polímeros insaturados

A proposta desta Tese de doutorado teve como um dos objetivos desenvolver um aditivo misto, que tivesse a ação antioxidante e anticongelante na mesma molécula.

A ação dos aditivos anticongelantes vem sendo investigada no LEQUIPE há muitos anos, tem-se notado que os melhores resultados para o biodiesel são aqueles aditivos que possuem uma unidade repetitiva espaçadora. Sendo assim, foi proposto que a unidade espaçadora fosse uma molécula com ação antioxidante previamente investigada nesta Tese, a fim de que fosse construído um aditivo que apresentasse as duas atividades e fosse eficiente para a proteção do biodiesel tanto para o congelamento quanto para a oxidação.

Dentre os fenóis investigados, os que continham hidroquinona em suas estruturas apresentaram melhores resultados como antioxidantes, sendo assim os polímeros contendo unidades repetitivas que apresentam cadeia longa insaturada pendente (PA18I e PA12A18I) foram utilizados como precursores para a adição de hidroquinona, visando à obtenção de polímeros a serem usados como aditivos antioxidantes para o biodiesel.

De modo semelhante ao observado na modificação química dos oleatos de alquila, os polímeros insaturados PA18I e PA12A18I deram origem aos produtos de C-alkilação que apresentam uma unidade de hidroquinona ligada às unidades repetitivas dos polímeros. Para facilitar a citação, esses produtos foram denominados: PA18H – poli(acrilato de estearila-hidroquinona) e PA12A18H – poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de estearila-hidroquinona).

Através dos espectros de FTIR (Figura 47) dos produtos PA18H e PA12A18H foi possível observar a formação dos produtos derivados de hidroquinona, uma vez que mostraram, dentre outras bandas, a presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH ; 3412 cm^{-1}); estiramento C-H-sp^3 intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H , 2921 cm^{-1}); presença da carbonila de éster (C=O , 1733 cm^{-1}); banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1604 cm^{-1} e 1504 cm^{-1}); vibração de dobramento, sinal largo e fraco, presente em ésteres (C-O-H , 1453 cm^{-1}); assim como

movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta, característico de cadeia longa (717 cm^{-1}).

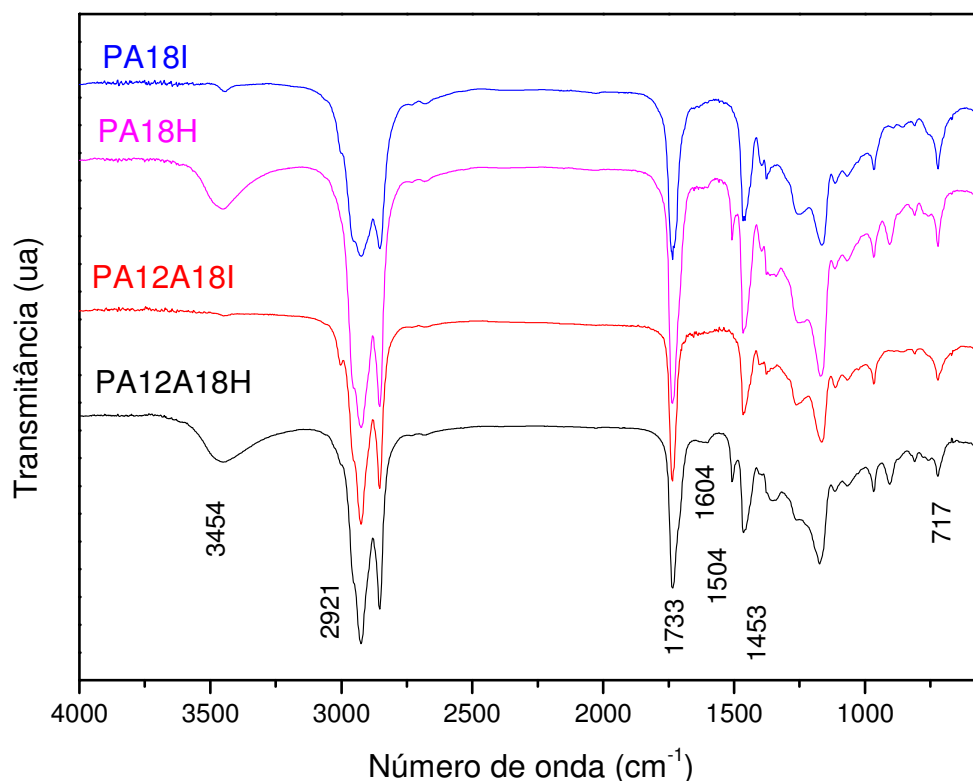


FIGURA 47: ESPECTROS DE FTIR DOS POLÍMEROS PA18I - POLI(ACRILATO DE OLEÍLA), PA18H - POLI(ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA), PA12A18I - POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE OLEÍLA), PA12A18H - POLI(ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA).

Através da análise dos espectros de ^1H NMR (Figura 48), dos produtos obtidos via adição de hidroquinona ao poli(acrilato de oleila), foi possível notar que houve adição parcial de hidroquinona ao polímero, pois há presença de sinais de hidrogênios vinílicos ($\text{HC}=\text{CH}$; 5,84ppm), assim como sinais de hidrogênio metínico (HC-Ph ; 3,0 ppm) do grupamento metino presente no grupamento alquila, que está ligado diretamente ao anel aromático.

Pela integração dos sinais foi possível, estabelecer a relação entre as unidades repetitivas alquil-hidroquinona e oleato de alquila presentes no polímero. Quando os sinais em 3 ppm tem integração para 1 hidrogênio os sinais na região de hidrogênios vinílicos (5,40-5,36 ppm) tem integração de 6 hidrogênios, assim como os sinais de hidrogênio metínicos (HC-R ; 2,28 ppm) que faz parte do esqueleto polimérico dos acrilatos integra para 3 hidrogênios,

mostrando que a fração oleica presente na composição do copolímero é de 66%, ou seja houve 33% de inserção de hidroquinona ao homopolímero poli(acrilato de oleíla).

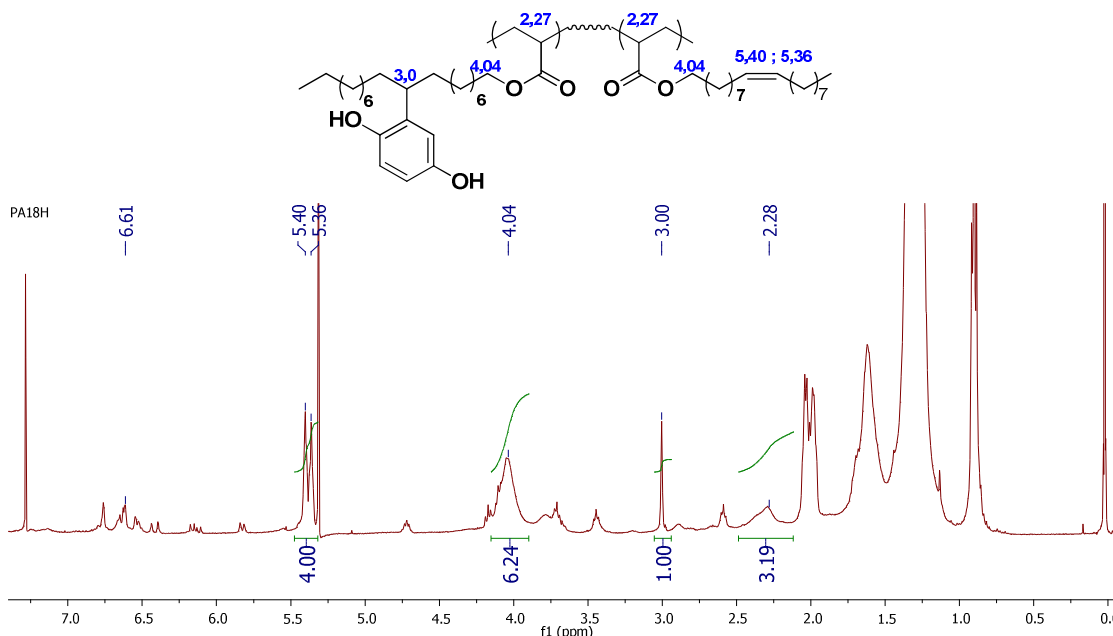


FIGURA 48: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA).

A Figura 49 apresenta o espectro de ^1H NMR do PA12A18I - poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla) e através da análise do mesmo foi possível confirmar a formação do copolímero, principalmente devido à presença de dois hidrogênios metínicos (HC-R ; 2,30 ppm) que faz parte do esqueleto polimérico dos acrilatos. Pela integração dos sinais foi possível, estabelecer a relação entre acrilato de dodecila e acrilato de oleíla que estão presentes no copolímero.

Os sinais em 2,28 ppm (HC-R ; esqueleto polimérico) tem integração para 2 hidrogênios, os sinais na região de hidrogênios vinílicos 5,40-5,36 ppm (HC=CH) tem integração de 2 hidrogênios, e os sinais em 4,03 ppm (oximetilenos; $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$) integram para 4,2 e os sinais em 0,89 ppm referente às metilas terminais (-CH_3) integram para 6 hidrogênios significa que a proporção molar dos comonômeros é de 50% de cada comonômero.

Outros sinais importantes podem ser destacados: os hidrogênios oximetilênicos ($\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$; 4,02 ppm); hidrogênios do carbono vinílico (HC=CH , 5,41 e 5,36 ppm), e os hidrogênios das metilas terminais (-CH_3 ; 0,89

ppm). Há ausência de hidrogênios olefínicos ($\text{HC}=\text{CH}$; 6,44-5,84ppm), o que confirma a polimerização.

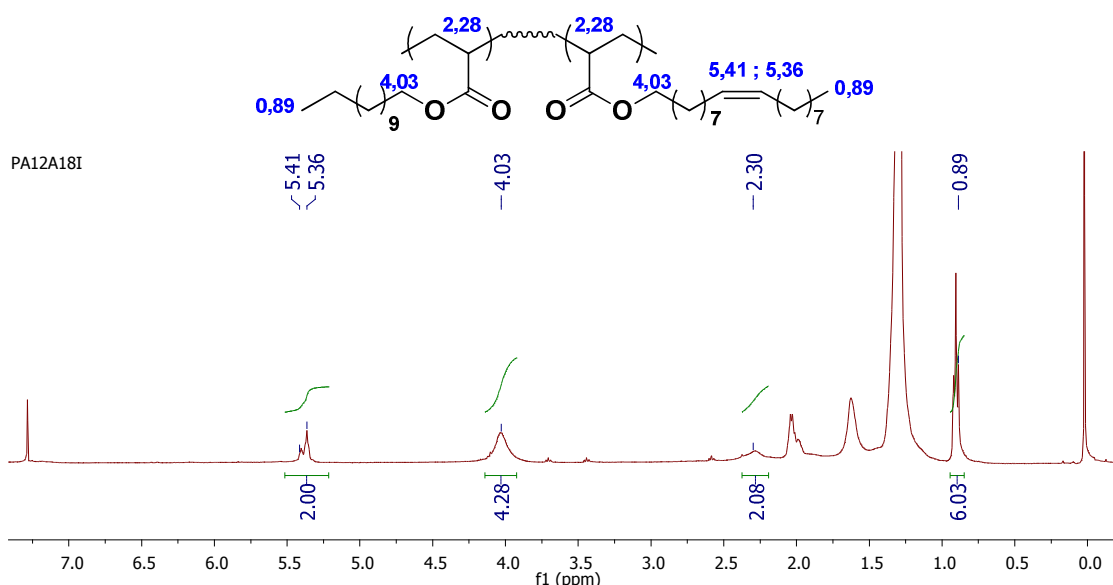


FIGURA 49: ESPECTRO DE ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE DODECILA).

Através da análise dos espectros de ^1H NMR (Figura 50), do produto obtido via adição de hidroquinona ao poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleila), foi possível notar que houve adição parcial de hidroquinona ao copolímero, pois há presença de sinais de hidrogênios vinílicos ($\text{HC}=\text{CH}$; 5,84 ppm), assim como sinais de hidrogênio metínico ($\text{HC}-\text{Ph}$; 3,0 ppm).

Pela integração dos sinais foi possível, estabelecer a relação entre as unidades repetitivas alquil-hidroquinona, acrilato de dodecila e acrilato de oleila que estão presentes no polímero.

Se os sinais em 2,28 ppm ($\text{HC}-\text{R}$; esqueleto polimérico) tem integração para 3 hidrogênios, os sinais na região de hidrogênios vinílicos 5,40-5,36 ppm ($\text{HC}=\text{CH}$) tem integração de 1,40 hidrogênios, e os sinais em 4,04 ppm (oximetilenos; $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$) integram para 6,22 hidrogênios, significa que a proporção das unidades de alquil-hidroquinona presentes em todo o polímero é de 12,3%, a fração oleica é de 37,6% e a fração de acrilato de dodecila continua com 50%, como no copolímero de origem.

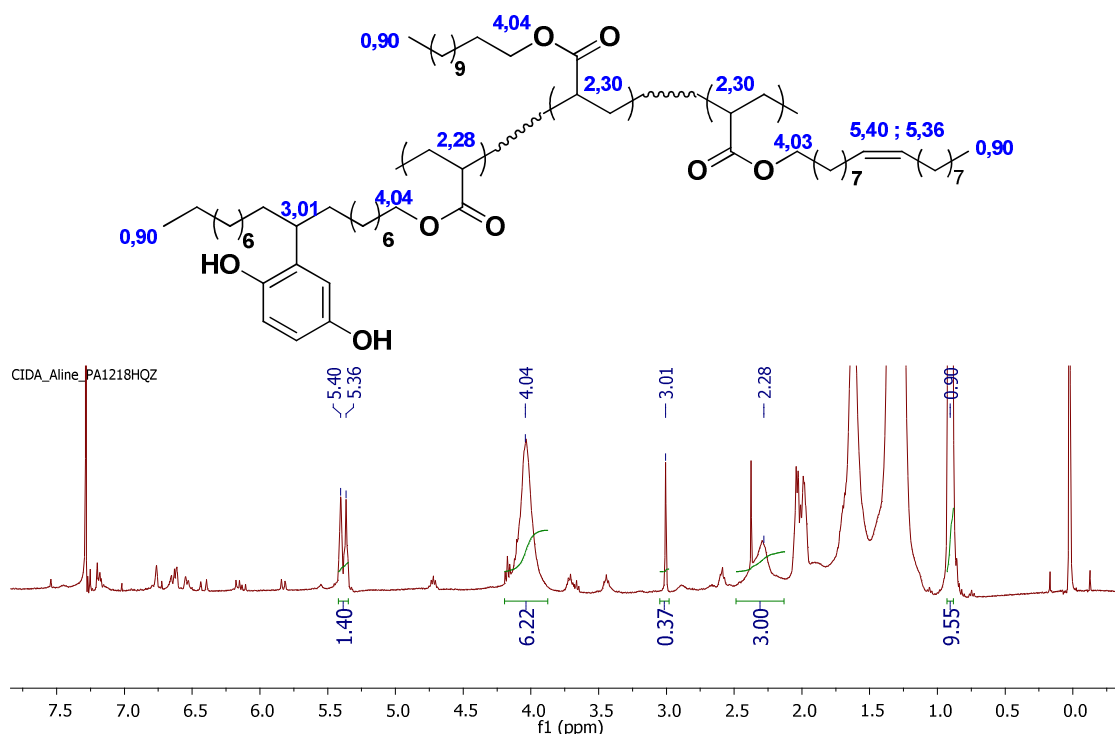


FIGURA 50: ESPECTROS DE ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) DO POLI(ACRILATO DE OLEÍLA-CO-ACRILATO DE DODECILA-CO-ACRILATO DE ESTEARILA-HIDROQUINONA).

4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

Alguns dos polímeros sintetizados neste Trabalho, são inéditos na literatura o que torna imprescindível a completa caracterização, não só estrutural, mas também de outras propriedades, como as propriedades térmicas.

Os polímeros foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde os termogramas podem apresentar eventos distintos: a temperatura de transição vítrea (T_g) – temperatura em que há alterações na mobilidade da cadeia polimérica; a temperatura de fusão cristalina (T_c) – acima da temperatura de transição vítrea, é o ponto mais baixo no termograma onde as cadeias do polímero têm alta mobilidade e alcança energia suficiente para formar arranjos ordenados e se cristalizar e por fim a temperatura de fusão (T_m) - temperatura em que as cadeias de polímero se movem livremente. ^[101]

A Figura 51 mostra o termograma de todos os polímeros aqui obtidos, onde foi possível atribuir os valores de T_g e T_c assim como a ausência de T_m, o que indica que os materiais poliméricos são semicristalinos.

De acordo com a literatura ^[102] o valor atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros que estruturalmente contêm grupamentos alquílicos com 18 átomos de carbono lineares, quando no estado amorfo é de aproximadamente -111 °C.

Neste trabalho foram sintetizados polímeros que contêm 12 átomos de carbono saturados e 18 átomos de carbono com insaturação no C-9, sendo homopolímeros (PA12, PA18I) e copolímeros (PA12A18I; PA18H, PA12A18H) e os mesmos mostram a T_g em torno de -100 °C.

O poli(acrilato de dodecila) - PA12, mostrou a T_c (1,7 °C) uma curva fina e intensa por ser um homopolímero e possuir uma cadeia alifática linear com grupamento alquila saturado pendente lateral (12 átomos de carbono).

O poli(acrilato de oleíla) - PA18I, mostrou a T_g em -99 °C e duas T_c em -38,9 °C e -74,9 °C, alargadas devido à natureza das cadeias laterais insaturadas e provavelmente o polímero é polidisperso^[103], ou seja pode haver cadeias de massas molares diferentes na composição do polímero, o que faz com que ocorra duas temperaturas de cristalização (T_c), sendo que a banda em -38,9 °C pode corresponder à fração de massa molar menor, e a banda em -74,9 °C pode ser referente à fração de massa molar maior do polímero polidisperso.

O poli(acrilato de oleíla-co-acrilato de estearila-hidroquinona) - PA18H, foi obtido através da modificação química do PA18I, o termograma mostrou dois valores de T_c (-35,9 °C e -3,1 °C), sendo que o valor em -35,9 °C se refere à cristalização da fração do poli(acrilato de oleíla) e a fração em -3,1 °C se refere à cristalização da fração oleílica que foi modificada com hidroquinona (T_c hidroquinona = -0,4 °C), sendo que a inserção da mesma no polímero faz com que ocorra uma diminuição na temperatura de cristalização (-35,9 °C).

O poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla) – PA12A18I, foi obtido através da copolimerização dos monômeros (A12 e A18I), utilizando a razão de alimentação de 1:1 foi possível obter um copolímero 1:1, o termograma do PA12A18I mostra uma T_c na forma de um pico endotérmico intenso e alargado em torno de -17,7 °C, o alargamento se deve ao fato de que a fração de PA12

cristaliza em temperaturas diferentes da fração de PA18I no copolímero. A fração que tem uma maior quantidade de acrilato de oleíla cristaliza em uma temperatura menor que a fração que tem uma maior proporção do acrilato de dodecila.

O poli(acrilato de dodecila-co-acrilato de oleíla-co-acrilato de estearila-hidroquinona) – PA12A18H, foi obtido através da adição de compostos fenólicos às duplas presentes na fração oleica do copolímero PA12A18I.

Foi possível observar no termograma desse produto (PA12A18H) que a temperatura de fusão cristalina (T_c) do copolímero continua alargada em torno de $-13,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, como no polímero de origem, porém em uma temperatura maior. Isso se deve ao fato e que a presença da hidroquinona ($T_c = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) faz com que o copolímero se cristalize em uma temperatura maior, comprovando a inserção do grupamento fenólico.

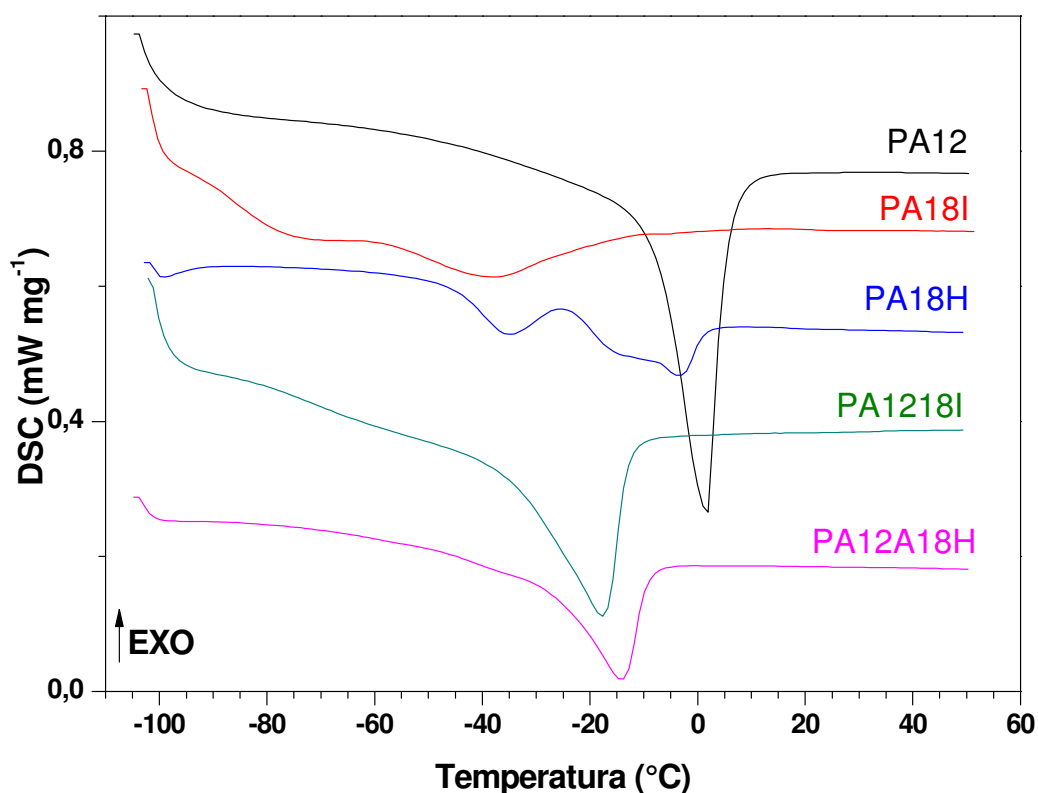


FIGURA 51: TERMOGRAMAS DE DSC PARA OS POLÍMEROS

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A técnica de TGA mostra a decomposição térmica de polímeros, o que é uma importante propriedade a ser avaliada, uma vez que os polímeros desenvolvidos neste trabalho mostram a possibilidade de aplicação como aditivos para combustíveis para utilização em motores estacionários e/ou automotivos.

As curvas de TGA (Figura 52) indicam que os materiais poliméricos sintetizados apresentam alta estabilidade térmica e as curvas de DTG (Figura 53) indicam uma única etapa no processo de decomposição.

Através das análises dos termogramas foi possível notar que apesar da diferença na estrutura dos polímeros o comportamento de degradação é semelhante e há somente um estágio de degradação que começa em 404 °C, com exceção do PA18I - poli(acrilato de oleíla) que apresenta dois estágios de degradação: um que começa em 245 °C e outro em 431°C, o que sugere a degradação da fração substituída com hidroquinona no copolímero.

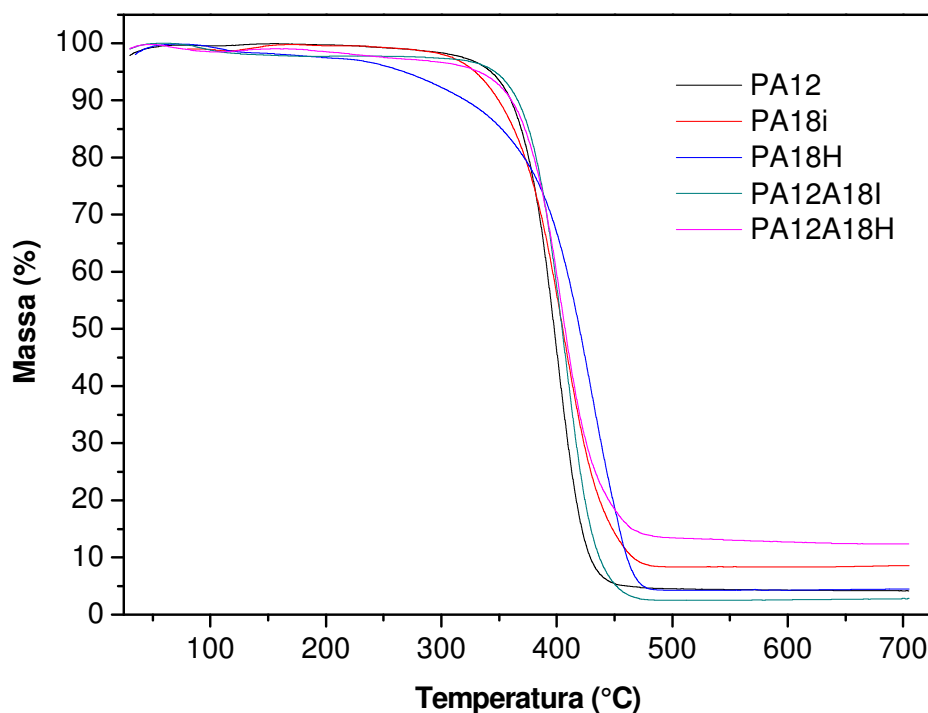


FIGURA 52: TERMOGRAMAS DE TGA DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

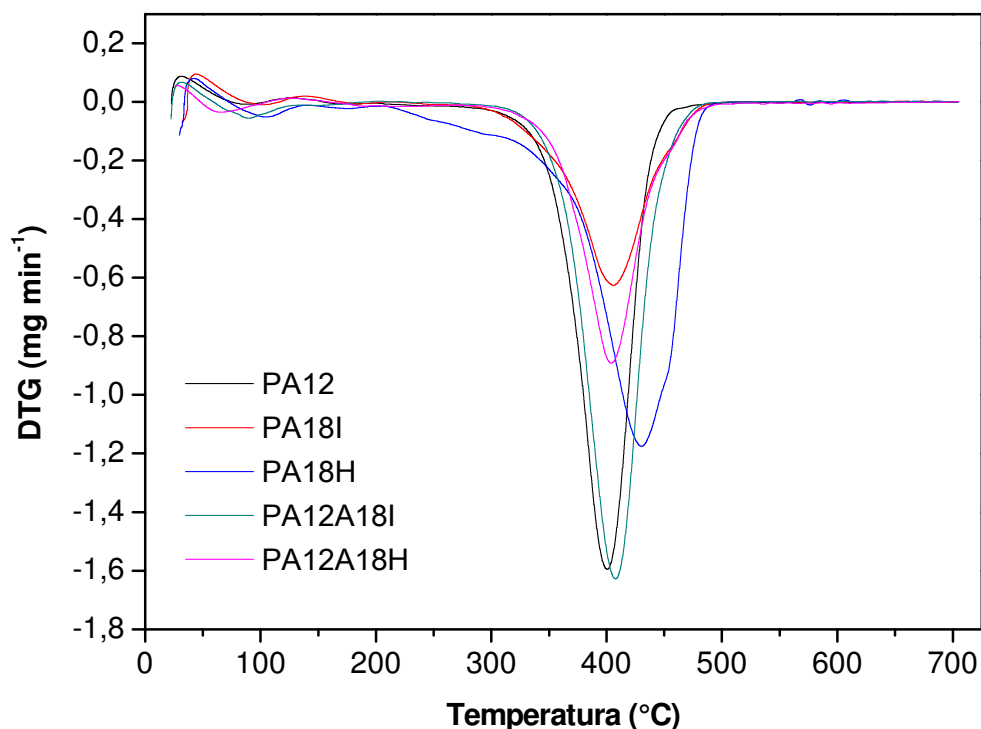


FIGURA 53: TERMOGRAMAS DE DTG DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

4.8 PROPRIEDADES DE FLUXO FRIO

O comportamento dos polímeros sintetizados foi avaliado no equipamento Tanaka modelo MPC-102L (que fornece resultados com $\pm 1,0$ ° C de variância). Foram investigadas as concentrações de 100, 500, 1000 e 2000 ppm como melhoradores do fluxo a frio de ésteres metílicos de soja (EMS) através dos valores do ponto de fluidez (PP) e do ponto de névoa (CP), que estão mostrados nas Figuras 54 e 55. Os aditivos sintetizados se mostraram eficientes ao serem utilizados como redutores do ponto de fluidez (PPD).

Entre os homopolímeros (PA12, PA18I, PA18H), o que mostrou melhor desempenho foi o PA18H que com a adição de apenas 1000 ppm diminuiu o PP de -1 °C para -11 °C (variação de 10 °C), sendo eficiente em baixas concentrações onde com 100 ppm baixou para -5 °C (variação de 4°C).

A literatura cita ^[48] que para ser um bom PPD, o polímero deve apresentar em sua estrutura uma cadeia longa pendente com diferentes grupos laterais, sendo assim um copolímero de acrilato de dodecila com acrilato de oleíla foi investigado, com posterior adição de hidroquinona às duplas da fração oleica.

O copolímero PA12A18I foi mais eficiente que o PA12A18H que diminuiu o PP de biodiesel de -1°C para -10°C quando se utiliza 2000 ppm e para -9°C com adição de 1000 ppm, enquanto que o PA12A18H reduziu para -6°C tanto com adição de 2000 ppm, quanto com a adição de 1000 ppm.

Sendo assim, este trabalho apresenta resultados de redução de PP para os biocombustíveis muito melhores do que aqueles encontrados na literatura ^[28], uma vez que os aditivos poliméricos foram projetados para atingir uma maior interação com as moléculas que compõem o B100.

Os materiais poliméricos sintetizados neste trabalho são eficientes como PPD em biodiesel metílico de soja, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas, no entanto, nenhum destes aditivos mostrou bons resultados na redução do CP, sendo o melhor resultado observado para o aditivo PA12A18I que reduziu de -1°C para -3°C .

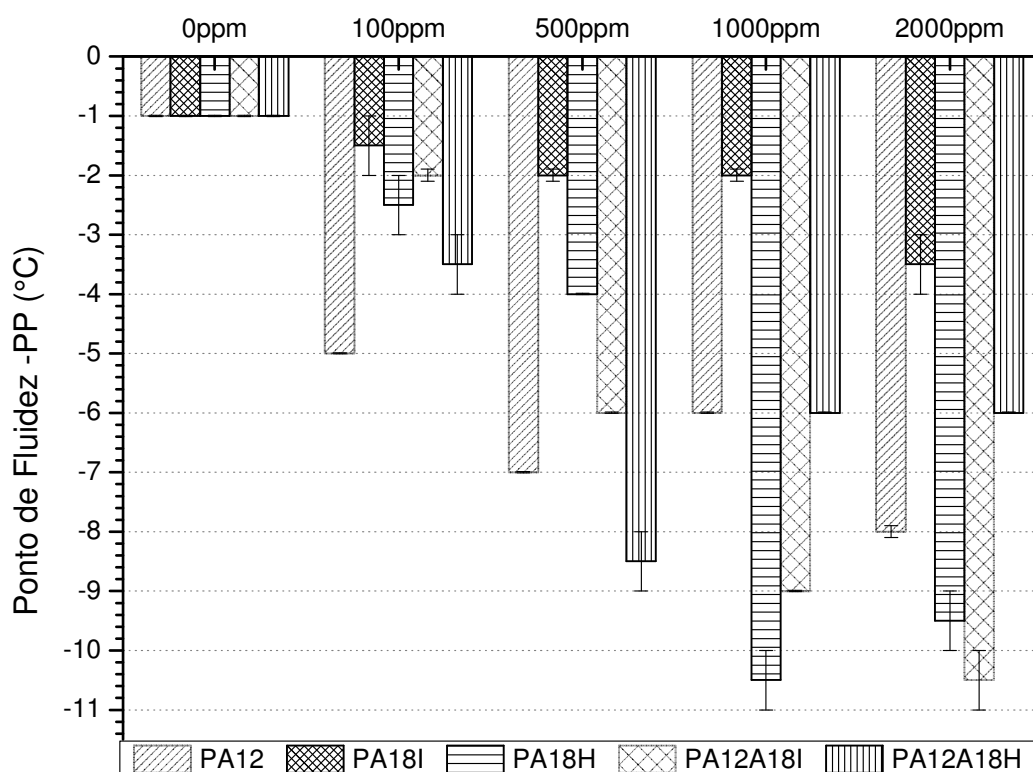


FIGURA 54: VALORES DO PONTO DE FLUIDEZ (PP) PARA EMS-B100 NA PRESENÇA DOS ADITIVOS

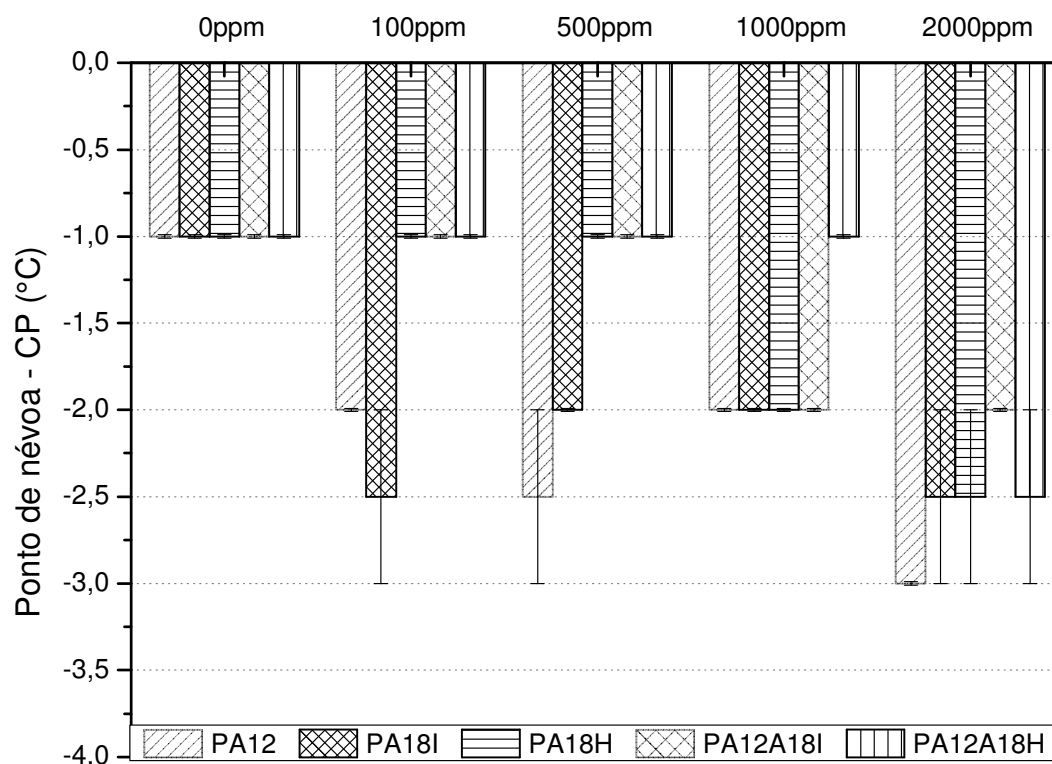


FIGURA 55: VALORES DO PONTO DE NÉVOA (CP) PARA EMS-B100 ADITIVADO

4.9 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS POLÍMEROS PELO MÉTODO RANCIMAT

De acordo com a Resolução da ANP, o biodiesel deve apresentar um mínimo de estabilidade à oxidação expressa pelo período de indução (IP) mínimo de 8 horas, necessariamente medido pelo método Rancimat.

A estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sem qualquer aditivo foi de 3,5 h, ou seja, menos do que o necessário para sua utilização segundo a especificação da ANP. Sendo assim, a adição de antioxidantes se torna necessária para que o biodiesel alcance especificação de qualidade para a estabilidade à oxidação.

O desempenho dos aditivos copolímeros aqui sintetizados (PA18H e PA12A18H) foi avaliado em amostras de biodiesel de soja puro (B100) nas concentrações de 100, 500, 100, 2000 ppm, o que pode ser visto na Figura 56.

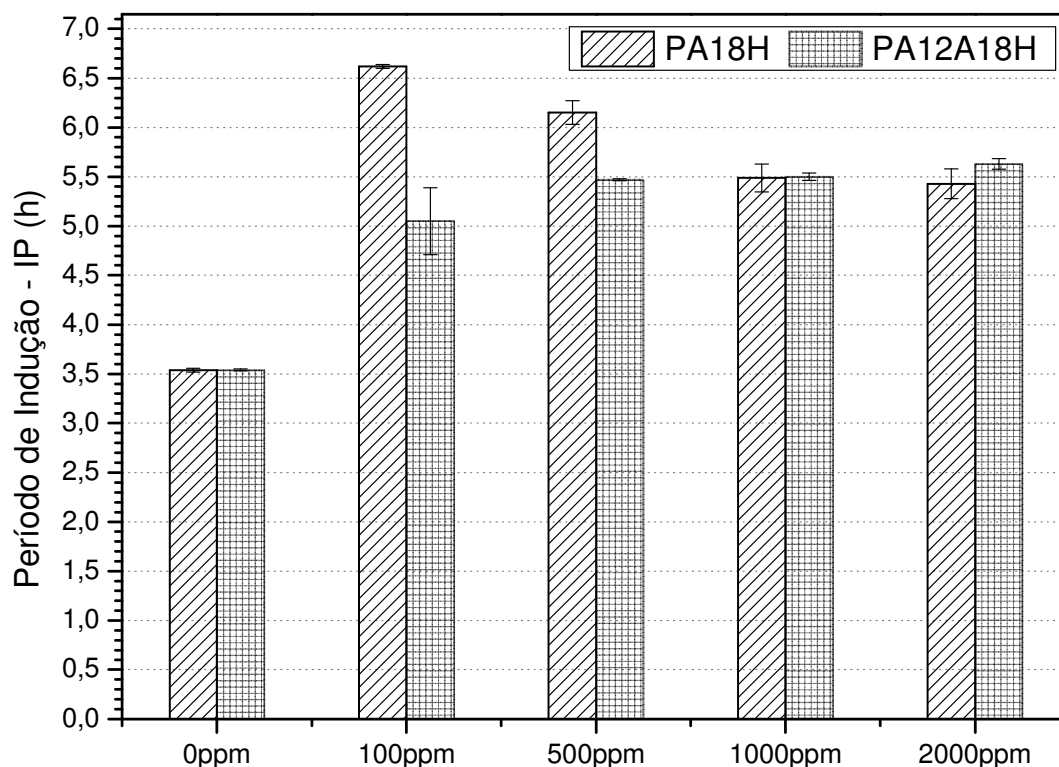


FIGURA 56: EFEITO DOS ANTIOXIDANTES POLIMÉRICOS FRENTE À ESTABILIDADE OXIDATIVA DO EMS-B100

Quando adicionado ao biodiesel de soja, os aditivos sintetizados neste estudo foram imediatamente solúveis. Os valores foram obtidos em período de indução (IP) em horas, e mostrou resultados promissores utilizando estes aditivos poliméricos para melhorarem a estabilidade oxidativa.

No entanto, a adição de apenas 100 ppm de PA18H pode aumentar a resistência à oxidação do biodiesel de 3,5 h para 6,7 h e o PA12A18H aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel de 3,5h para 5 h. Ambos resultados são indícios da eficácia desses aditivos poliméricos, sendo promissores para serem utilizados frente à estabilidade termo-oxidativa de biocombustíveis.

Vale ressaltar que os polímeros obtidos com hidroquinona não foram totalmente substituídos, sendo que a inserção de maiores teores de hidroquinona poderiam melhorar a atividade antioxidante do aditivo.

Os resultados deste Trabalho indicam que é possível obter um aditivo bifuncional, ou seja que apresente duas propriedades, podendo ser usados como aditivos anticongelantes e antioxidantes para biodiesel.

4.10 SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DE PVAI

4.10.1 Esterificação do PVAI88 - Metodologia A

A síntese de ésteres poliméricos derivados do poli(álcool vinílico) (PVAI) foi incluída nesse trabalho, por se tratar de uma classe de aditivos melhoradores de fluxo a frio para combustíveis, que vem se mostrando bastante promissora em nosso Grupo de Pesquisa – LEQUIPE/UFPR.

Copolímeros podem ser obtidos, basicamente, por reações de copolimerização de monômeros diferentes (comonômeros) ou através de um processo de modificação química de um polímero pré-formado.

O PVAI foi utilizado como matriz polimérica para que através de um processo de modificação química, novos ésteres copoliméricos como aditivos para biodiesel fossem obtidos. Desse modo, a mesma estratégia de formação de copolímeros bifuncionais, contendo unidades repetitivas de ação anticongelante juntamente com unidades repetitivas que apresentam ação antioxidante foi investigada.

Reações utilizando o PVAI88 (comercial) foram realizadas com o objetivo de sintetizar um polímero solúvel na matriz do biodiesel e compatível com as reações de esterificação com os ácidos graxos insaturados, presentes na cadeia do biodiesel (ácido oleico, por exemplo), para posterior adição de fenóis à essas insaturações e obtenção do polímero multifuncional.

Uma vez que a modificação química de polímeros é um processo mais dificultado pelo tamanho da cadeia do produto de partida, espécies mais reativas que os ácidos carboxílicos geram melhores resultados na esterificação do PVAI. Sendo assim, inicialmente os ácidos carboxílicos foram transformados em seus respectivos derivados cloreto de ácido.

As sínteses dos cloretos de ácido foram bem sucedidas. Os produtos não foram isolados nem caracterizados, devido à alta reatividade dos mesmos.

Sendo assim os cloretos foram obtidos e diretamente utilizados na etapa de esterificação do PVAI88.

A metodologia desenvolvida para a esterificação do PVAI88 buscava produtos totalmente esterificados. As reações usando os cloretos do ácido mirístico e ácido esteárico deram origem a produtos solúveis em clorofórmio, poli(miristato de vinila-co-acetato de vinila) - PVAC14S e poli(estearato de vinila-co-acetato de vinila) - PVALC18S, possibilitando assim, as análises por FTIR e NMR.

Através dos espectros FTIR (Figura 57) foi possível observar a total esterificação do PVAI88, devido ao desaparecimento das bandas de deformação axial dos grupamentos hidroxila (OH, 3440 cm^{-1}).

A banda referente ao estiramento de carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$, 1743 cm^{-1}) está mais intensa em relação ao estiramento C-H-sp^3 , referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H , 2925 cm^{-1}) nos produtos formados, do que no material de partida, devido à sobreposição do sinal das carbonilas de acetato de vinila, presente no PVAI88 de origem, e da carbonila do éster formado.

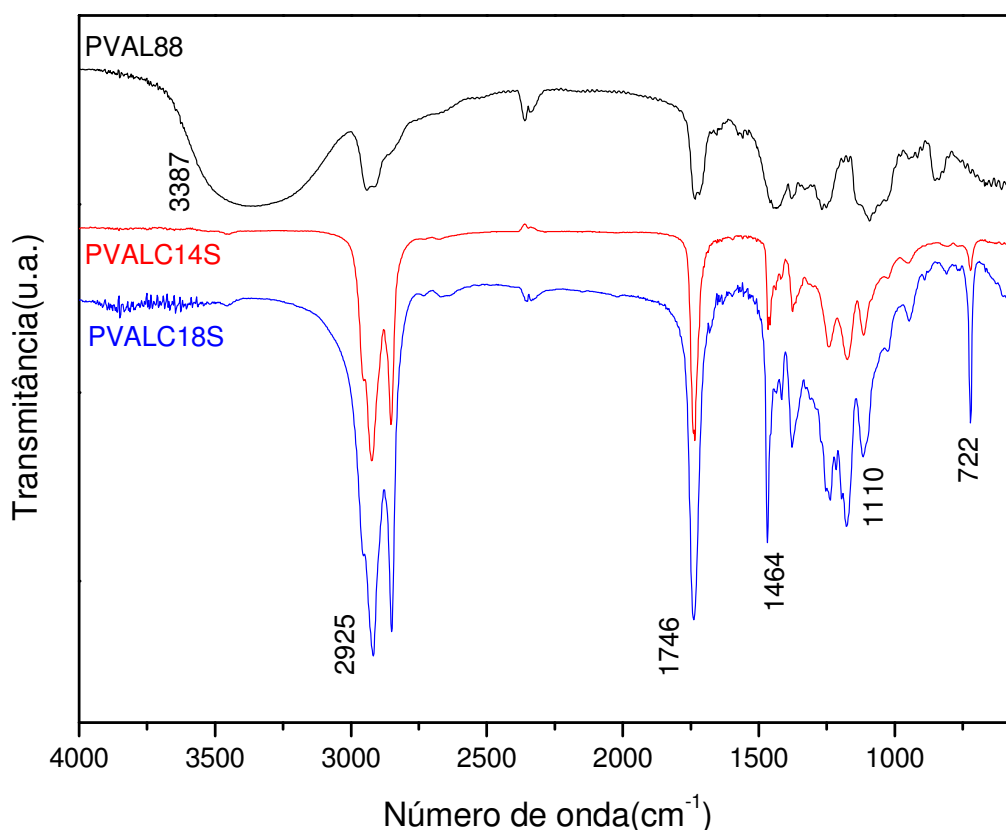


FIGURA 57: ESPECTRO DE FTIR DO PVAI88, PVALC14S E PVALC18S.

A Figura 58 mostra o espectro de ^{13}C NMR quantitativo do PVAI88, assim como do PVAI modificado - PVALC14S. O espectro quantitativo de ^{13}C NMR (100 MHz) do PVAI88, mostra um sinal em 176,8 ppm referente à carbonila do acetato, uma vez que o mesmo é parcialmente hidrolisado, ou seja, contém, de acordo com as especificações do fabricante, um resíduo de unidades repetitivas de acetato de vinila. Os sinais em 69,0 ppm são referentes aos carbonos metilênicos do esqueleto polimérico, que estão presentes em todas as unidades repetitivas.

Através da relação entre a integração dos sinais foi possível determinar o teor de meros acetato como 12,25 mol%, o que confirma a composição do material de partida (PVAI88) que seria 88% hidrolisado, ou seja, 88 mol% de unidades repetitivas álcool vinílico e 12 mol% de unidades repetitivas acetato de vinila (Figura 58).

No espectro quantitativo de ^{13}C NMR (100 MHz) do produto PVALC14S foram utilizados os mesmos deslocamentos para a determinação da composição do produto. Integrando-se os sinais de CH_2 do esqueleto polimérico em 66,6 ppm, e comparando com a integração dos sinais de carbonila de éster, em 173,0 ppm, foi possível observar a total esterificação dos grupamentos hidroxila.

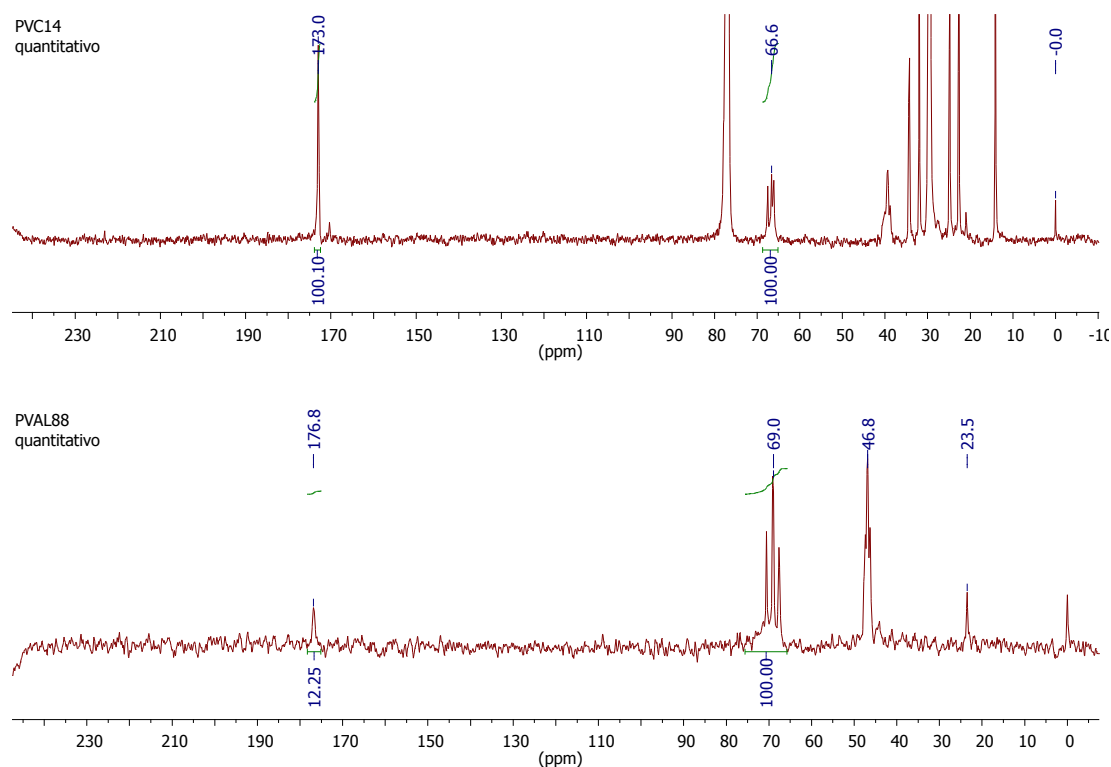


FIGURA 58: ESPECTRO DE ^{13}C NMR QUANTITATIVO (100 MHz, CDCl_3) DO PVAC14S E DO PVAL88

A rota sintética proposta para a produção de novos antioxidantes poliméricos, passou pela esterificação do PVAL88 com cloreto do ácido oleico, para posterior adição de fenóis à estrutura dos ésteres poliméricos insaturados.

O produto da reação (PVAICOLEI) não foi solúvel em vários solventes testados (THF, clorofórmio, etanol, metanol, hexano, acetona, DMSO), indicando a presença de um possível produto reticulado. Sendo assim, não foi possível a realização de análises por NMR.

A Figura 59 mostra o espectro de FTIR do poli(álcool vinílico) (PVAL88) comercial, usado como material de partida, e do produto obtido da esterificação com cloreto de oleíla (PVAICOLEI). Pode-se observar que houve a esterificação parcial do PVAL88, pois foi possível observar a presença das bandas de deformação axial dos grupamentos hidroxila (OH , 3440 cm^{-1}) presentes em ambos os produtos.

A intensidade relativa das carbonilas de éster ($\text{C}=\text{O}$, 1739 cm^{-1}) tanto do acetato presente no PVAL88 e no produto PVACOLEI em relação ao estiramento C-H-sp^3 intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H ,

2925 cm^{-1}) são menos intensas no PVAL88, se comparada à mesma região no produto PVACOLEI.

Em ambos os espectros, é possível observar outras bandas: o estiramento C-H de C- sp^3 (C-H; 2920 cm^{-1}); estiramento de C- sp^2 (C=C, 1653 cm^{-1}) do grupamento oleico pendente; sinal largo e fraco de carbono-hidroxila (C-OH, 1456 cm^{-1}); vibrações de estiramentos carbono-oxigênio com ligações simples (C-O, 1088 cm^{-1}), assim como movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos metilênicos em uma cadeia aberta e longa (CH_2 , 723 cm^{-1}).

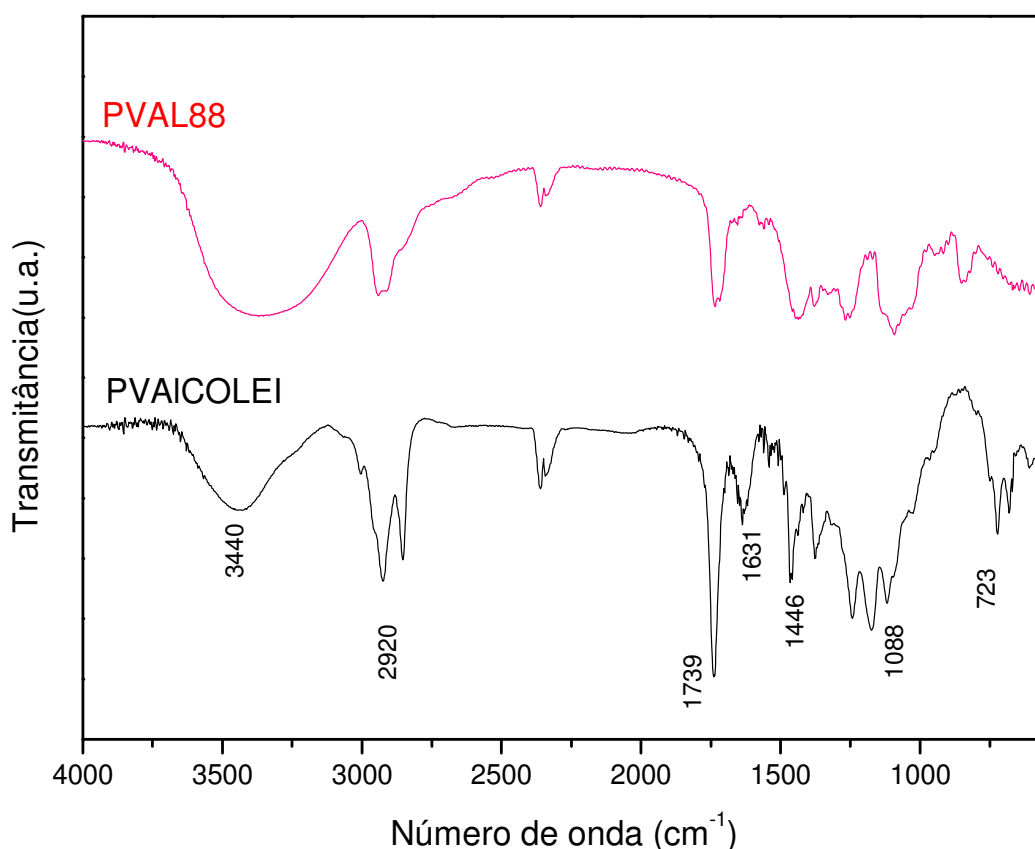


FIGURA 59: ESPECTRO DE FTIR DO PVAI88 E PVACOLEI.

4.10.2 Esterificação do PVAI88 - Metodologia B

A esterificação do PVAI88 via metodologia A, não formou o produto desejado totalmente esterificado quando se utilizou cloreto de oleíla. A princípio, isso se deve a altas temperaturas desta reação assim como a formação de ligação cruzada, que foi indicado pela não solubilidade do produto

obtido. Sendo assim, optou-se por investigar a metodologia desenvolvida por Tsuda (1963) ^[90] que descreve que a esterificação do poli(álcool vinílico) (PVAI) pode ser obtida para diferentes tipos de ésteres via cloreto de ácido.

A Tabela 11 mostra as condições de reação, assim como os rendimentos mássicos dos produtos obtidos na esterificação do PVAI usando cloreto de oleíla, cloreto de miristila e também uma mistura de cloretos de ácido saturado e insaturado (miristila + oleíla).

TABELA 10: CONDIÇÕES DE REAÇÃO DA SÍNTESE DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PVAI, VIA METODOLOGIA B.

Cloretos de ácido	Produto	Tempo	Temperatura	Recuperação (%)
Oleíla	PSB1	30 min	0-5°C	18
Oleíla	PSB2	2 horas	0-5°C	24
Oleíla	PSB3	4 horas	0-5°C	20
Oleíla	PSB4	8 horas	0-5°C	51
Oleíla	PSB5	2 horas	10-15°C	26
Oleíla	PSB6	8 horas	10-15°C	25
Oleíla	PSB7	4 horas	10-15°C	20
Miristila	PSB8	8 horas	0-5°C	48
25% Oleíla; 75% Miristila	PSB9	8 horas	0-5°C	82
50% Oleíla; 50% Miristila	PSB10	8 horas	0-5°C	18
75% Oleíla; 25% Miristila	PSB11	8 horas	0-5°C	20

Os cloretos de ácidos (cloreto de miristila e cloreto de oleíla) foram satisfatoriamente obtidos, como já discutido anteriormente, e foram utilizados na etapa de esterificação do poli(álcool vinílico) (PVAI88), que por possuir a massa molar muito alta ($\langle Mw \rangle$ 220.000 g·mol⁻¹), dificultou a reação de esterificação, como pode ser observado nas análises por FTIR e de ¹H NMR.

Os espectros de FTIR dos produtos obtidos mostraram que não ocorreu a esterificação em nenhuma das condições estudadas, uma vez que não existem bandas características dessa inserção e todos os produtos apresentaram perfil semelhante ao do espectro do reagente de partida PVAI88, o que foi confirmado por ¹H NMR (400 MHz)

Os espectros de ¹H NMR confirmaram a não inserção do cloreto de oleíla no PVAI88, uma vez que foi possível observar sinais em 3,85 ppm referente ao hidrogênio metínico do carbono ligado à hidroxila livre presente no esqueleto polimérico. Outros sinais típicos de PVAI88 podem ser notados: hidrogênios metilênicos da cadeia polimérica em 1,51 ppm; hidrogênio metínico em 4,49

ppm e hidrogênios da metila em 2,51 ppm, ambos ligados ao grupamento acetila.

Esses resultados mostraram que as reações de esterificação, seguindo a metodologia desenvolvida por Tsuda (1963) ^[90] não pode ser utilizada para compostos alifáticos de cadeia longa utilizando um PVAI88 de alta massa molar, como produto de partida.

Sendo assim, o estudo do PVAI como matriz polimérica para a síntese de aditivos multifuncionais de ação anticongelante e antioxidante teve que ser temporariamente interrompida e será retomada oportunamente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Foram investigadas diferentes condições de reação para a síntese de novos compostos fenólicos para utilização como aditivos antioxidantes, tendo como modelo compostos graxos insaturados (oleicos) onde foram adicionados: catecol, resorcinol, fenol e hidroquinona.

As reações utilizando ácido oleico como substrato deram origem a produtos que tiveram o desempenho avaliado em testes preliminares frente à estabilidade oxidativa do biodiesel de canola. Sendo que os melhores foram aqueles que apresentaram hidroquinona e catecol em suas estruturas. Devido a isso, foram escolhidos para serem sintetizados por funcionalização da mistura de ésteres derivados de ácido oleico e de ésteres metílicos derivados de óleo de milho e de canola.

Através das análises de GPC foi possível observar uma mistura de produtos, sendo que o produto proveniente da adição à ligação dupla foi o majoritário. Este produto foi eficientemente isolado através da destilação à pressão reduzida, dando origem a um produto puro que foi analisado novamente por GPC e posteriormente por NMR, FTIR e CG-MS.

O comportamento dos aditivos (ésteres alquil-fenóis) aqui obtidos foi avaliado frente à estabilidade oxidativa do biodiesel utilizando o equipamento Rancimat segundo a Resolução ANP, que estabelece que o biodiesel deve

apresentar uma estabilidade oxidativa mínima de 8 h, e que valores de IP inferiores a estes devem ser corrigidos antes da comercialização e utilização.

O biodiesel de canola e o biodiesel de soja apresentaram estabilidade oxidativa de 4 h e 3 h respectivamente, na ausência de aditivos antioxidantes, não estando dentro da especificação da Resolução da ANP, mostrando a necessidade de se utilizar aditivos para melhorar a estabilidade oxidativa dos mesmos.

Todos os aditivos do tipo ésteres de alquila modificados com compostos fenólicos (denominados alquil-fenóis) aqui sintetizados melhoram significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel de canola e do biodiesel de soja, com destaque para os aditivos que apresentam hidroquinona em suas estruturas, como no caso do 2MB3, 4MB3, 5MB3 e 6MB3.

Dentre todos os aditivos os melhores foram o 4MB3 e 2MB3, que com a adição de $12 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ promoveram uma estabilidade oxidativa de 43 h para o biodiesel de canola e 35 h para o biodiesel de soja. Esses aditivos foram eficientes em até baixas concentrações, como por exemplo, com adição de $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (que corresponde a 250 ppm de fenol livre) apresentou um período de indução de 10h.

De posse desses resultados foi possível traçar a segunda etapa da Tese, em que o principal objetivo era a obtenção de polímeros inéditos na literatura que fossem solúveis na matriz do biodiesel, e que pudessem ser utilizados como aditivos para melhorar as propriedades de fluxo a frio e de estabilidade oxidativa de biodiesel.

Os polímeros foram obtidos com sucesso e a formação foi confirmada por FTIR e NMR, após a caracterização dos produtos, os mesmos foram adicionados em diferentes concentrações ao biodiesel de soja, para que as propriedades de fluxo a frio assim como as propriedades antioxidantes fossem avaliadas.

Os compostos novos, aqui sintetizados se mostraram eficientes na redução do ponto de fluidez (PP) do biodiesel de soja com destaque para o PA18H que melhorou significativamente o PP do EMS-B100, passando de -1°C para -11°C com adição de apenas 1000 ppm de aditivo, o que, de acordo com a literatura, é um excelente resultado para B100. Esses resultados mostram que a adição de hidroquinona à fração oleica do poli(acrilato de oleíla) interage

de maneira positiva e melhora a interação das moléculas do biodiesel com o aditivo de maneira a desorganizar o sistema fazendo com que o ponto de fluidez seja alcançado em temperaturas cada vez menores.

No que se refere à estabilidade oxidativa, os compostos poliméricos aqui sintetizados aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja de 3 h para 6 h utilizando apenas 100 ppm de aditivo, além de outros excelentes resultados, observando um aumento superior a 50% no tempo de indução mesmo em baixas concentrações dos aditivos.

Os resultados aqui mostrados indicam que a combinação das duas propriedades no mesmo aditivo é promissora e que o aditivo bifuncional pode melhorar o fluxo frio e também aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel. Essas duas propriedades são extremamente importantes para utilização, transporte e armazenamento de biodiesel, pois estes aditivos podem melhorar ambas as propriedades em baixas concentrações, como por exemplo, o aditivo bifuncional PA12A18H usado em 500 ppm reduz o PP e melhora o IP.

Sendo assim, este trabalho buscou solucionar problemas que são observados ao longo da cadeia produtiva do biodiesel, e o principal foco dessa Tese foi trazer uma resposta positiva na melhoria das propriedades do biodiesel para que o desempenho do mesmo seja melhorado a fim de que a sua utilização seja ampliada e valorizada.

Visando à obtenção de outra categoria de aditivos, a síntese de derivados de poli(álcool vinílico) via esterificação do PVAI88 foi investigada por duas metodologias. A metodologia A, utilizou cloretos de ácidos saturados e foi possível observar que ocorreu a esterificação assim como a formação de produtos 100% esterificados, o que foi confirmado por ^{13}C NMR quantitativo.

Utilizando a mesma metodologia para a esterificação do PVAI88 com o cloreto do ácido oleico, foi possível a realização apenas do FTIR que indicou a presença de um elevado teor de hidroxila livre, que não foi quantificada, uma vez que não foi possível a realização de NMR em solução devido à insolubilidade dos produtos. A metodologia alternativa investigada (Metodologia B) não promoveu a esterificação do produto, mostrando que essa metodologia não pode ser usada para compostos alifáticos e mais estudos precisam ser oportunamente realizados.

Desta forma, o objetivo geral desta tese foi alcançado uma vez que foram desenvolvidos e caracterizados diferentes tipo de aditivos que comprovadamente atuaram na melhoria da estabilidade à oxidação, tanto do biodiesel de soja quanto do biodiesel de canola, utilizando matrizes insaturadas presentes no próprio biocombustível.

Dentre o conjunto de compostos desenvolvidos encontram-se aditivos poliméricos, com destaque para o aditivo polimérico multifuncional que apresentou ação antioxidante e anticongelante sobre o biodiesel metílico de soja puro, mesmo em baixas concentrações (100 ppm). Apenas 500 ppm do aditivo multifuncional PA12A18H reduziu o ponto de fluidez do B100 de soja de -1 °C para -9 °C e aumentou o IP em quase 60%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KLIGERMAN, D. C., BOUWER, E. J., Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p.1834-1846, 2015.
- (2) MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A. D., GONÇALVES, V. L. C., Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p.639-648, 2009.
- (3) SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A. L. F., RODRIGUES, J. P., ALVES, M. B., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p.768-775, 2009.
- (4) LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. D., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p.1596-1608, 2009.
- (5) TARIQ, M., ALI, S., AHMAD, F., AHMAD, M., ZAFAR, M., KHALID, N., KHAN, M. A., Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p.336-341, 2011.
- (6) FRANCO, A. L. C., LÔBO, I. P., CRUZ, R. S. D., TEIXEIRA, C. M. L. L., ALMEIDA NETO, J. A. D., MENEZES, R. S., Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. **Química Nova**, v. 36, p.437-448, 2013.
- (7) GUTIÉRREZ-ALCARAZ, G., GALVÁN, E., GONZÁLEZ-CABRERA, N., JAVADI, M. S., Renewable energy resources short-term scheduling and dynamic network reconfiguration for sustainable energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p.256-264, 2015.
- (8) 2005. Presidência da República Casa Civil, Lei nº11.097
- (9) AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B., 45, R. A. N. DOU 26.8.2014. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS Brasil.
- (10) MOSER, B. R., Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel–petroleum diesel blends. **Fuel**, v. 115, p.500-506, 2014.
- (11) XUE, F., ZHANG, X., LUO, H., TAN, T., A new method for preparing raw material for biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 41, p.1699-1702, 2006.

- (12) ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p.437-443, 2011.
- (13) CIVIL, C. 2016. LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016.
- (14) MUNIZ-WYPYCH, A. S. 2015. Composição de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais. *Origin*. Curitiba.
- (15) DE ALMEIDA, V. F., GARCÍA-MORENO, P. J., GUADIX, A., GUADIX, E. M., Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p.152-160, 2015.
- (16) RICO, J. A. P., SAUER, I. L., A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.513-529, 2015.
- (17) RASIMOGLU, N., TEMUR, H., Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil. **Energy**, v. 68, p.57-60, 2014.
- (18) NEHDI, I. A., SBIHI, H. M., MOKBLI, S., RASHID, U., AL-RESAYES, S. I., Yucca aloifolia oil methyl esters. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p.257-262, 2015.
- (19) VERÍSSIMO, M. I. S., GOMES, M. T. S. R., Assessment on the use of biodiesel in cold weather: Pour point determination using a piezoelectric quartz crystal. **Fuel**, v. 90, p.2315-2320, 2011.
- (20) DOĞAN, T. H., TEMUR, H., Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. **Fuel**, v. 108, p.793-796, 2013.
- (21) ALTAIE, M. A. H., JANIUS, R. B., RASHID, U., TAUFIQ YAP, Y. H., YUNUS, R., ZAKARIA, R., Cold flow and fuel properties of methyl oleate and palm-oil methyl ester blends. **Fuel**, v. 160, p.238-244, 2015.
- (22) GUARIEIRO, L. L. N., PINTO, A. C., AGUIAR, P. F. D., RIBEIRO, N. M., Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, p.421-426, 2008.
- (23) TABILE, R. A., LOPES, A., DABDOUB, M. J., CAMARA, F. T. D., FURLANI, C. E. A., SILVA, R. P. D., Biodiesel de mamona no diesel interior e metropolitano em trator agrícola. **Engenharia Agrícola**, v. 29, p.412-423, 2009.

- (24) PÉREZ, Á., CASAS, A., FERNÁNDEZ, C. M., RAMOS, M. J., RODRÍGUEZ, L., Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p.7375-7381, 2010.
- (25) MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.
- (26) DOMINGOS, A. K., SAAD, E. B., VECHIATTO, W. W. D., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P., The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p.416-423, 2007.
- (27) CHIU, C.-W., SCHUMACHER, L. G., SUPPES, G. J., Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p.485-491, 2004.
- (28) BOSHUI, C., YUQIU, S., JIANHUA, F., JIU, W., JIANG, W., Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p.1309-1313, 2010.
- (29) REIS, E. F. D., CUNHA, J. P. B., MATEUS, D. L. S., DELMOND, J. G., COUTO, R. F., Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p.565–571, 2013.
- (30) SONI, H. P., KIRANBALA, BHARAMBE, D. P., Performance-Based Designing of Wax Crystal Growth Inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 22, p.3930-3938, 2008.
- (31) 2011. ASTM D7683-11 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Small Test Jar Method), ASTM International, . West Conshohocken, PA.
- (32) 2012. ASTM D6749-02, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Air Pressure Method), ASTM International. West Conshohocken, PA.
- (33) 2010. ASTM D6371-05(2010), Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, ASTM International. West Conshohocken, PA.
- (34) MONIRUL, I. M., MASJUKI, H. H., KALAM, M. A., ZULKIFLI, N. W. M., RASHEDUL, H. K., RASHED, M. M., IMDADUL, H. K., MOSAROF, M. H., A

comprehensive review on biodiesel cold flow properties and oxidation stability along with their improvement processes. **RSC Advances**, v. 5, p.86631-86655, 2015.

(35) KLEINOVÁ, A., PALIGOVÁ, J., VRBOVÁ, M., MIKULEC, J., CVENGROŠ, J., Cold Flow Properties of Fatty Esters. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p.390-395, 2007.

(36) 2010. 6 - Fuel Properties A2 - Knothe, Gerhard. Pp. 137-251 in Krah, J. & Gerpen, J. V. (eds.). *The Biodiesel Handbook (Second Edition)*. AOCS Press.

(37) VERMA, P., SHARMA, M. P., DWIVEDI, G., Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. **Energy Reports**, v. 2, p.8-13, 2016.

(38) GAURAV DWIVEDI, SHARMA, M. P., Cold Flow Behaviour of Biodiesel-A Review. **INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH** v. Vol. 3, 2013

(39) SCHÖBER, S., MITTELBACH, M., Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p.268-271, 2005.

(40) CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., ZAIONCZ, S., OLIVEIRA, A. R. S., ALMEIDA, M. C. R., ZAWADZKI, S. F., AKCELRUD, L., AGUIAR, M., TABAK, D., LUCAS, E. F., Síntese de copolímeros metacrílicos através da modificação química do poli(metacrilato de metila) de massa molar Controlada. **Polímeros**, v. 9, p.156-162, 1999.

(41) MUNIZ-WYPYCH, A. S. 2016. COMPORTAMENTO DO BIODIESEL SEM ADITIVO DURANTE O RESFRIAMENTO. *Power Point*. Curitiba.

(42) CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., **Poli(met)acrilatos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Desempenho como Redutores de Ponto de Fluidez de Petróleo Brasileiro.**, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, 2002.

(43) IMAHARA, H., MINAMI, E., SAKA, S., Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p.1666-1670, 2006.

(44) ATTA, A., EL-GHAZAWY, R. A., A.MORSY, F., HEBISHY, A. S., ELMORSY, A., Adsorption of Polymeric Additives Based on Vinyl Acetate Copolymers as Wax Dispersant and Its Relevance to Polymer Crystallization

Mechanisms. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry**, v., 2015.

(45) RUDNICK, L. R., **Lubricant Additives Chemistry and Applications**, Wilmington, Delaware, U.S.A, 2008, pp.

(46) DESHMUKH, S., BHARAMBE, D. P., Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p.227-233, 2008.

(47) AL-SHAFY, H. I., ISMAIL, E. A., Studies on the Influence of Polymeric Additives as Flow Improvers for Waxy Crude Oil **IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)**, v. 4, p.54-61, 2014.

(48) SOLDI, R. A., OLIVEIRA, A. R. S., BARBOSA, R. V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. **European Polymer Journal**, v. 43, p.3671-3678, 2007.

(49) SONG, Y., REN, T., FU, X., XU, X., Study on the relationship between the structure and activities of alkyl methacrylate–maleic anhydride polymers as cold flow improvers in diesel fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.641-650, 2005.

(50) CHASTEK, T. Q., Improving cold flow properties of canola-based biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p.600-607, 2011.

(51) FANG, L., ZHANG, X., MA, J., ZHANG, B., Investigation into a Pour Point Depressant for Shengli Crude Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p.11605-11612, 2012.

(52) LADOA, C., THENB, M. R., VARGAC, I., KEB, E. V. S., LYID, K. R. S., Antioxidant Property of Volatile Oils Determined by the Ferric Reducing Ability. **Z. Naturforsch.**, v. 59, 2004.

(53) HAN, S., SONG, Y., REN, T., Impact of Alkyl Methacrylate–Maleic Anhydride Copolymers as Pour Point Depressant on Crystallization Behavior of Diesel Fuel. **Energy & Fuels**, v. 23, p.2576-2580, 2009.

(54) MUNIZ-WYPYCH, A. S. 2016. Comportamento do biodiesel com aditivo durante o resfriamento. *Power Point*. Curitiba.

(55) LEONARDO, R. S., MURTA VALLE, M. L., DWECK, J., An alternative method by pressurized DSC to evaluate biodiesel antioxidants efficiency. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, p.751-759, 2012.

- (56) YAAKOB, Z., NARAYANAN, B. N., PADIKKAPARAMBIL, S., UNNI K, S., AKBAR P, M., A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p.136-153, 2014.
- (57) RASHED, M. M., KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., RASHEDUL, H. K., ASHRAFUL, A. M., SHANCITA, I., RUHUL, A. M., Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission. **RSC Advances**, v. 5, p.36240-36261, 2015.
- (58) CHAKRABORTY, M., BARUAH, D. C., Investigation of oxidation stability of Terminalia belerica biodiesel and its blends with petrodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 98, p.51-58, 2012.
- (59) BONDIOLI, P., The Biodiesel Handbook. By Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen and Jürgen Krahel (Eds.). **Biotechnology Journal**, v. 2, p.1571-1572, 2007.
- (60) SANTOS, N. A., DAMASCENO, S. S., DE ARAÚJO, P. H. M., MARQUES, V. C., ROSENHAIM, R., FERNANDES, V. J., QUEIROZ, N., SANTOS, I. M. G., MAIA, A. S., SOUZA, A. G., Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals. **Energy & Fuels**, v. 25, p.4190-4194, 2011.
- (61) DUNN, R. O., OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL BY DYNAMIC MODE PRESSURIZED-DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (P-DSC). **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 45, p.1633-1641, 2006.
- (62) PARK, S., SHIN, S., SHIN, J., AN, K., JUN, K., Synthesis of Antioxidant and Evaluation of Its Oxidation Stability for Biodiesel. **Journal of the Korean Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, v. Vol. 6, p.392-396, 2013.
- (63) KNOTHE, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p.669-677, 2007.
- (64) WIERZBICKI, V., Determining the Oxidation Stability of Biodiesel and Blends Using a New Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)–The PetroOXY. v., 2010.
- (65) FOCKE, W. W., WESTHUIZEN, I. V. D., GROBLER, A. B. L., NSHOANE, K. T., REDDY, J. K., LUYT, A. S., The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 94, p.227-233, 2012.

- (66) MEDEIROS, M. L., CORDEIRO, A. M. M. T., QUEIROZ, N., SOLEDADE, L. E. B., SOUZA, A. L., SOUZA, A. G., Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 28, p.1074-1080, 2014.
- (67) PARK, J.-Y., KIM, D.-K., LEE, J.-P., PARK, S.-C., KIM, Y.-J., LEE, J.-S., Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1196-1203, 2008.
- (68) MOSER, B. R., Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel. **Renewable Energy**, v. 40, p.65-70, 2012.
- (69) ALBERICI, R. M., SIMAS, R. C., ABDELNUR, P. V., EBERLIN, M. N., DE SOUZA, V., DE SÁ, G. F., DARODA, R. J., A Highly Effective Antioxidant and Artificial Marker for Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 24, p.6522-6526, 2010.
- (70) KARAVALAKIS, G., HILARI, D., GIVALOU, L., KARONIS, D., STOURNAS, S., Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, p.369-374, 2011.
- (71) DUNN, R. O., Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by oil stability index (OSI). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, p.381-387, 2005.
- (72) 2012. Copyright. Pp. iv in Frankel, E. N. (ed.). *Lipid Oxidation*. Woodhead Publishing.
- (73) NIMSE, S. B., PAL, D., Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. **RSC Advances**, v. 5, p.27986-28006, 2015.
- (74) BREWER, M. S., Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, p.221-247, 2011.
- (75) RYU, K., Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 23, p.3105-3113, 2009.
- (76) BADHANI, B., SHARMA, N., KAKKAR, R., Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. **RSC Advances**, v. 5, p.27540-27557, 2015.
- (77) KARAVALAKIS, G., STOURNAS, S., Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Energy & Fuels**, v. 24, p.3682-3686, 2010.

- (78) DE SOUSA, L. S., DE MOURA, C. V. R., DE OLIVEIRA, J. E., DE MOURA, E. M., Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p.420-428, 2014.
- (79) LOMONACO, D., MAIA, F. J. N., CLEMENTE, C. S., MOTA, J. P. F., COSTA JUNIOR, A. E., MAZZETTO, S. E., Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid. **Fuel**, v. 97, p.552-559, 2012.
- (80) GAN, S., NG, H. K., Effects of antioxidant additives on pollutant formation from the combustion of palm oil methyl ester blends with diesel in a non-pressurised burner. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p.1536-1546, 2010.
- (81) GALVAN, D., ORIVES, J. R., COPPO, R. L., SILVA, E. T., ANGILELLI, K. G., BORSATO, D., Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p.6866-6871, 2013.
- (82) SORATE, K. A., BHALE, P. V., Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p.777-798, 2015.
- (83) ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. D., **Purification of Laboratory Chemicals**, Butterworth-Heinemann, 2000, pp.
- (84) FLITSCH, S., NEU, P. M., SCHOBEL, S., KIENZL, N., ULLMANN, J., MITTELBACH, M., Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test. **Energy & Fuels**, v. 28, p.5849-5856, 2014.
- (85) AULT, W. C., EISNER, A., Improved yields in the acid catalyzed addition of phenols and phenyl ethers to oleic acid. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 39, p.132-133, 1962.
- (86) WU, Y., NI, G., YANG, F., LI, C., DONG, G., Modified Maleic Anhydride Co-polymers as Pour-Point Depressants and Their Effects on Waxy Crude Oil Rheology. **Energy & Fuels**, v. 26, p.995-1001, 2012.
- (87) MUNIZ, A. S., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., OLIVEIRA, A. R. D. S., BAENA, T. M. F., VLNIESKA, V. 2012. PROCESSO PARA PREPARAR (MET)

ACRILATO DE AQUILA A PARTIR DE (MET) ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE
OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS. Pp. 7. Brasil.

(88) VOGEL, A. I., **Química Orgânica. Análise Orgânica Qualitativa**, 3º, Rio de Janeiro, 1971, pp.

(89) SAKAE, G. H., **Síntese de esteres poliméricos a partir do poli(álcool vinílico) para aplicação como filtros solares**, 2012.

(90) TSUDA, M., Schotten-baumann esterification of poly(vinyl alcohol). I. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 72, p.174-182, 1964.

(91) SILVA, C. L. M. D., **Ontenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.**, Mestre, Departamento de Química, UNICAMP, 2005.

(92) Name Reactions (último acesso em

(93) ISBELL, T. A., KLEIMAN, R., ERHAN, S. M., Characterization of monomers produced from thermal high-pressure conversion of meadowfoam and oleic acids into estolides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, p.1177-1183,

(94) CERMAK, S. C., BREDSGUARD, J. W., ROTH, K. L., THOMPSON, T., FEKEN, K. A., ISBELL, T. A., MURRAY, R. E., Synthesis and physical properties of new coco-oleic estolide branched esters. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p.171-177, 2015.

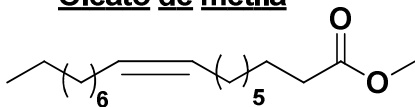
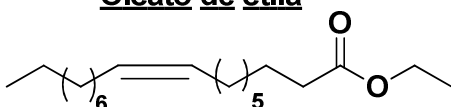
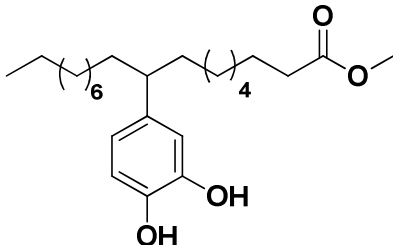
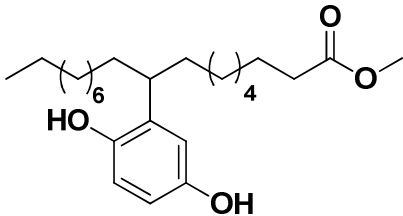
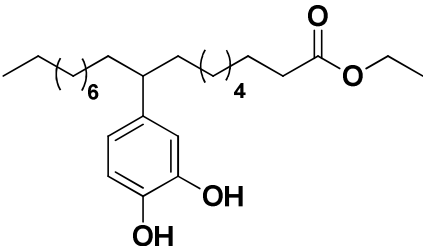
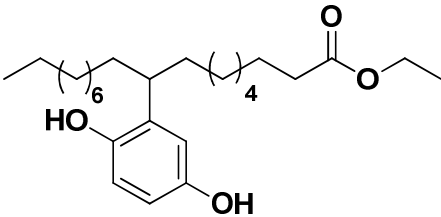
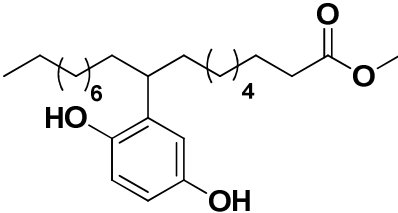
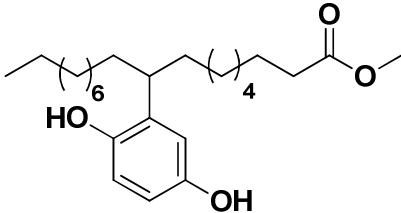
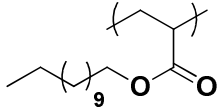
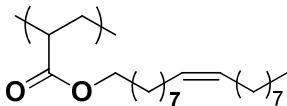
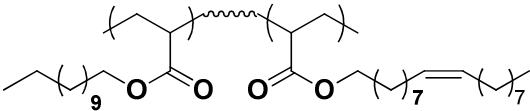
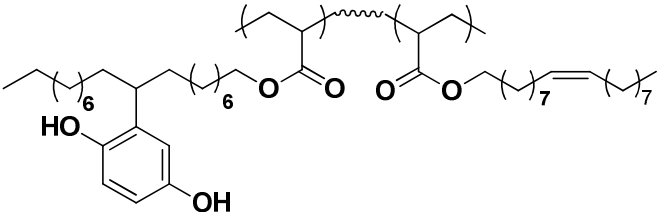
(95) TIAN, Y., MENG, X., DUAN, J.-Y., SHI, L., A Novel Application of Methanesulfonic Acid as Catalyst for the Alkylation of Olefins with Aromatics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p.13627-13631, 2012.

(96) CERMAK, S., ISBELL, T., Synthesis of estolides from oleic and saturated fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p.557-565, 2001.

(97) SALIMON, J., SALIH, N., YOUSIF, E., Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, p.519-530, 2010.

- (98) MUNIZ, A. S., OLIVEIRA, A. R. D. S., FERRAZ, F. A., CÉSAROLIVEIRA, M. A. F. 2011. PROCESSO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLÍMEROS PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES COPOLIMÉRICOS A FIM DE COMPATIBILIZAR SEU USO COMO ADITIVOS ANTICONGELANTES EM COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E EM MISTURAS BIOSIESEL/DIESEL.
- (99) BAENA, T. M. F., MUNIZ, A. S., FERRAZ, F. A., RAMOS, L. P., OLIVEIRA, A. R. D. S., CÉSAROLIVEIRA, M. A. F. 2013. ADITIVOS COPOLIMÉRICOS DERIVADOS DE ANIDRIDO MALEICO COMO MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS. Brasil.
- (100) MUNIZ-WYPYCH, A. S., **Aditivos poliméricos (met)acrílicos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de biodiesel e misturas.**, Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química, UFPR, 2012.
- (101) CANEVAROLO JUNIOR, S. V., **Ciências dos polímeros**, 3, Brasil, 2006, pp.
- (102) EDMUND, F. JORDAN, J., c. Influence of Side-Chain Crystallinity on the Glass Transition Temperatures of Selected Copolymers Incorporating n-Octadecyl Acrylate or Vinyl Stearate . **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A-1**, v. 9, p.3367-3378 1971.
- (103) PACHEKOSKI, W. M., DALMOLIN, C., AGNELLI, J. A. M., Estudo da miscibilidade das misturas de PHB e PLA, com um PHB de alta polidispersividade. **Polímeros**, v. 25, p.76-82, 2015.

ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ADITIVOS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

<p><u>Oleato de metila</u></p> 	<p><u>Oleato de etila</u></p> 
<p><u>1MB3</u></p> 	<p><u>2MB3</u></p> 
<p><u>3MB3</u></p> 	<p><u>4MB3</u></p> 
<p><u>5MB3</u></p> 	<p><u>6MB3</u></p> 
<p><u>PA12</u></p> 	<p><u>PA18I</u></p> 
<p><u>PA12A18I</u></p> 	
<p><u>PA18H</u></p> 	
<p><u>PA12A18H</u></p> 